



**Daniela Gonçalves Pinto**

Licenciada em Conservação-Restauro

## **Caracterização da Técnica de Produção Artística do Braço de Armadura Atribuído a D. Sebastião – Caso de Estudo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro, especialização em Conservação e Restauro de Metais

Orientador: Emanuela Sara Leite Fragoso, Especialista em Conservação e Restauro,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientador: Coronel Luís Paulo Correia Sodré de Albuquerque, Director,  
Museu Militar de Lisboa



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2016**



**Daniela Gonçalves Pinto**

Licenciada em Conservação-Restauração

**Caracterização da Técnica de Produção Artística do Braço  
de Armadura Atribuído a D. Sebastião – Caso de Estudo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro, especialização em Conservação e Restauro de Metais

Orientadora: Emanuela Sara Leite Fragoso

Co-orientador: Coronel Luís Paulo Correia Sodré de Albuquerque

**Setembro, 2016**

**Caracterização da Técnica de Produção Artística do Braço de Armadura Atribuído a D. Sebastião  
– Caso de Estudo**

Copyright © Daniela Gonçalves Pinto, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Aos meus progenitores...*



# Agradecimentos

---

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora Professora Emanuela Sara Leite Fragoso por ter aceite envergar neste projecto e me ter permitido explorar um tópico que é do meu interesse, pelo seu conhecimento, pela grande paciência, pelo apoio, pelo incentivo, pela atenção e pela amizade. E igualmente ao meu co-orientador Coronel Luís Paulo Correia Sodré de Albuquerque (Director do Museu Militar de Lisboa), por ter permitido o estudo de uma peça pertencente à colecção do museu, pelo seu apoio, simpatia, conhecimento e acima de tudo por sempre me ter feito sentir “da casa”.

Gostaria ainda de agradecer ao Doutor Luís Cerqueira Lopes (Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, C<sup>2</sup>TN/IST) e à Doutora Victoria Corregidor Berdasco (Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, C<sup>2</sup>TN/IST) por toda a ajuda, paciência e guia na realização e discussão das análises de PIXE, realizadas no C<sup>2</sup>TN/IST. Ao Professor Rui Cordeiro Silva (Departamento de Materiais, FCT-UNL), pela ajuda, apoio e paciência, na realização e discussão das análises por SEM-BSE/EDS, microscopia óptica e ensaios microestruturais realizados no CENIMAT.

Sem ordem própria, aos meus amigos “de Leiria”, aos que me acompanharam desde o dia em que não queria vir para “cá” até, finalmente, concluir este projecto, aos que me acharam maluca por estudar o possível braço de armadura do homem que viria numa manhã de nevoeiro e aos que me recebiam “de fim-de-semana”. À Melissa, por aturar aquelas noites de desabafo e de histórias intermináveis de “Lisboa” e de me ter apoiado e mantido “lá em cima” durante este tempo todo. Obrigada Melissa! À todos vocês um muito obrigada.

Aos meus amigos “da faculdade”. Dizem que ficam para a vida, e certamente não vejo outro fim senão esse. Inevitavelmente foram os que sofreram mais, os que mais ouviram reclamar. Aos que me ajudaram a estar longe de casa, aos que me ensinaram a dar a volta às mais variadas situações e aos que aturaram aquele humor terrível. À Tatiana que possivelmente sempre me disse que eu não trabalhava nada para me fazer trabalhar ainda mais, por me ter oferecido “porrada” se esta tese não chegasse ao termo, mas acima de tudo por ter sido a pessoa espetacular que tanta felicidade me deu ter conhecido nestes últimos dois anos, por ter acreditado e visto mais em mim que eu própria conseguiria, pela paciência com todos os dramas ao estilo próprio da Daniela. Obrigada Tati pela pessoa que és e pela que me fazes ser, quando crescer quero ser como tu! À Daniela, a minha homónima açoriana, à minha cria, à minha afilhada académica. Obrigada por ter acabado a cuidar de mim quando devia ser ao contrário, obrigada por todos os momentos, por todas as festas em que não ficámos em casa, obrigada por ter abrilhantado esta minha passagem pela faculdade, pelo apoio e por me ter feito a madrinha mais feliz e babada que esta faculdade alguma vez viu. Obrigada Daniela! Obrigada à Vanessa pelo apoio, conselhos, risadas e por me fazer perceber que até a reproduzir pigmentos e corantes se fazem amigas, das boas. Obrigada Vanessa! À Isabel pela ajuda, por ter ouvido e apoiado nas alturas críticas. Obrigada Isabel! À Joana Ferreira, por ter sido a companheira das noites e dos dias e por todas as aventuras e desaventuras que continuarão certamente. Obrigada Joana! À Rita Lourenço por toda a alegria e companhia durante este tempo e durante o *Collection's Care* de 2016 que certamente o fez valer a pena. Obrigada Rita!

A todos os meus amigos e colegas de turma, pela dor conjunta e apoio nas horas difíceis, a todos os que me ajudaram e me deixaram ajudar, um muito obrigada. Obrigada Milton, obrigada Joana Martins, obrigada Joana Rebelo, obrigada Sara, obrigada Marta.

A todos os que contribuíram para que esta passagem fosse certamente a melhor da minha vida e por fazerem com que nunca me arrependesse da escolha que fiz, obrigada. Obrigada à Rosa por me ter apoiado desde o primeiro dia e por ser um exemplo de madrinha. Ao Pedrocas, ao Ricardo, ao Tomás, ao Carvalho, à Raquel, à Catarina e a todos os outros que tive a felicidade de conhecer. Obrigada!

À D. Alice, por todos estes anos me ter ensinado e apoiado no que seria uma das melhores fases da minha vida, por ter sido mais que uma amiga para mim, e por me ter amparado e por me ter tratado como família. Obrigada D. Alice do fundo do meu coração! E Viva o nosso Benfica!

Por último, *saving the best for last*, o mais importante agradecimento que tenho a fazer, e que nunca vai ser suficiente. Aos meus papás. Por continuar sempre a ser a menina deles, por sempre me terem apoiado mesmo quando isto me parecia tudo o que eu não queria, por sempre me terem mantido no meu caminho quando eu própria não sabia qual era, por me ligarem todos os dias encurtando a nossa distância, por sempre me terem amado incondicionalmente, por sempre me terem dito que eu conseguia mesmo quando eu não acreditava que sim, por sempre se terem aguentado fortes durante este tempo mesmo quando as circunstâncias não o permitiam. Obrigada papá por me dares conselhos para chegar em condições a casa depois das festas, obrigada por com 23 anos ser a menina do papá mais orgulhosa de sempre, obrigada por me teres educado o melhor que conseguiste, obrigada por sempre me teres tentado dar aquilo que nunca tiveste sem que me estragasses, obrigada pelas piadas, obrigada por me fazeres passar dos carretos quando gozas comigo, obrigada por todo o apoio e dedicação. Obrigada mamã por me ensinares a cozinhar pelo telefone, obrigada pelos olhos azuis, obrigada por acreditares sempre mais em mim que eu e por fazeres questão de o dizer quando eu conseguia algo de que queria desistir (já o podes fazer mamã, a tese está feita), obrigada por cuidares de mim, por me teres ensinado a continuar em frente acima de tudo e que mesmo que pareça o fim do mundo é só mesmo porque parece, por me passares este feitiquinho e obrigada por me teres ajudado a tornar na mulher que sou hoje. Obrigada mamã e desculpa todas as dores de cabeça! Obrigada por me terem permitido viver isto, obrigada por todas as oportunidades que me deram ao longo destes 5 anos, espero poder retribuir muito mais do que isto, e no mínimo poder fazer e ensinar os meus (eventuais) filhos como vocês fizeram comigo.

Aos meus progenitores: Mamã e Papá, este trabalho é de vocês e para vocês!



Este estudo centra-se na caracterização da técnica de produção artística de um braço de armadura pertencente à colecção do Museu Militar de Lisboa, atribuído a D. Sebastião, 16º Rei de Portugal (1554-1578) pelo seu retrato, da autoria de Cristóvão de Morais da colecção do Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA) em Lisboa.

O objecto em análise trata-se de um braço de armadura esquerdo, sendo este decorado em baixo relevo e com aplicação de amálgama de ouro com cobre em zonas preferenciais da sua superfície. A decoração é efectuada em bandas e com padrão em motivos vegetalistas, com o interior das bandas dourado, sendo que este tipo de organização e decoração é semelhante à decoração milanesa do século XVI. Conclui-se que o padrão identificado corresponde à tipologia do padrão do braço de armadura do retrato mencionado, uma vez que o braço de armadura em estudo pode pertencer a uma armadura que se tratasse de uma primeira oferta por parte do seu primo, Duque Emanuel Felisberto de Sabóia e, a do retrato uma segunda oferta por parte do mesmo.

O estudo e caracterização de metais dourados é focado principalmente em ligas de cobre, sendo que o mesmo estudo para aços dourados é bastante escasso. Deste modo, a utilização de técnicas de exame e análise, torna-se central para o entendimento e identificação de técnicas de manufatura e decoração, bem como questões de autenticidade e ainda do posterior emprego de metodologias de conservação adequadas.

De modo a se obter respostas em relação aos materiais utilizados e métodos de manufatura e decoração, o braço de armadura foi caracterizado a nível estrutural, visualmente e por radiografia digital, a nível de superfície, químico e físico, por microscopia óptica (MO), testes de micro dureza Vickers e metalografia (análises microestruturais) e ainda a nível elementar pontual e distribucional por micro-espectroscopia por fluorescência de raio-X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF), micro emissão de raio-X induzida por partículas ( $\mu$ -PIXE) e microscopia electrónica de varrimento (SEM- BSE/EDS).

A utilização destas técnicas permitiu perceber que o objecto é constituído por 5 placas de metal distintas, fixas por 28 rebites, 1 fecho e 2 dobradiças, sendo que alguns rebites apresentam capa latonada (algumas já danificadas) soldada com o uso de uma liga de chumbo-estanho (*pewter*). Os padrões das zonas decoradas são revelados por baixo relevo (possivelmente por ataque ácido), sendo nas zonas baixas aplicada uma camada ( $\pm 13 \mu\text{m}$ ) de amálgama de ouro com presença de cobre (liga ternária Au-Hg-Cu). A superfície do objecto em aço de alto-médio carbono, encontra-se uniformemente corroída, sendo visíveis zonas de corrosão galvânica e camadas de corrosão tanto na zona interior como exterior, sendo que na exterior é visível a inclusão da camada de amálgama de ouro.

Assim, a utilização de uma abordagem multi-analítica em conjunto com uma abordagem histórica, proporciona uma nova visão no estudo deste tipo de objectos, proporcionando futuramente o estudo de metodologias de conservação adequadas a este problema específico, nomeadamente a recuperação de camadas douradas desintegradas em superfícies de ferro corroídas.

**Palavras-chave:** Armadura, Séc. XVI, Caracterização, Amálgama, Corrosão

This study focus on the characterization of the artistic production technique of an armour's left vambrace belonging to the Museu Militar de Lisboa's collection which ownership is assigned to D. Sebastião, 16<sup>th</sup> King of Portugal (1554-1578) by his portrait painted by Cristóvão de Moraes belonging to the Museu Nacional de Arte Antiga's collection (MNAA).

The object in question consists in an armour's left vambrace, which is decorated in low relief and with application of a gold amalgam with copper in preferential areas in the surface. The decoration is performed in bands and with a pattern with vegetal motifs, and the gilded areas are situated inside, and this type of organization and decoration is similar to the Milanese decoration in the XVI century. The identified pattern typology match with the armour's pattern in the mentioned portrait, since it may have been a first offer from his cousin, Duque Emanuel Felisberto de Sabóia, and the one in the portrait a second offer also from him.

The study and characterization of gilded metals is mainly focused in copper alloys, and the same type of studies to gilded steel, proved to be throughout this work, very scarce. In this case, the utilization of exam and analytical techniques, turns to be vital to the knowledge and identification of the manufacture and decoration techniques, as well as questions about authenticity and last but not least, the future right use of appropriate conservation techniques.

With the intention of answer to questions about the materials, and the manufacture and decorations methods, the armour vambrace was characterized at the structural level by means of digital radiography, at the surface, chemical and physical level with optical microscopy (OM), Vickers micro hardness tests and metallography (microstructural analysis), and also at the elemental (punctual and distributional) level by micro energy dispersive X-ray fluorescence ( $\mu$ -EDXRF), micro particle induced X-ray emission ( $\mu$ -PIXE) and scanning electron microscopy (SEM – BSE/EDS).

The use of these techniques allowed to understand that the object is constituted by 5 distinct metal plates, fixed with 28 rivets, 1 lock and 2 hinges. Some of the rivets have a brass cover (some of them already damaged), welded with a lead-tin alloy. The patterns in the gilded areas are produced by low-relief (possibly with the use of acid), and the low areas are filled in with a gold amalgam with copper (ternary alloy Au-Hg-Cu) layer ( $\pm 13 \mu\text{m}$ ). The high-medium carbon surface, is evenly corroded and is visible galvanic corrosion areas and corrosion layers in the inner and outer surface, however in the outer surface is visible the inclusion of the gold amalgam layer.

Therefore, the application of a multi-analytical approach with an historical approach provides a new vision in the study of this kind of objects, helping the future study of appropriate conservation methodologies to this specific problem, in particular the recuperation of disintegrated gilded layers in corroded iron surfaces.

**Key-Words:** Armour, XVI century, Characterization Amalgam, Corrosion

# Conteúdo

|   |     |
|---|-----|
| Lista de Figuras .....  | vii |
| Lista de Tabelas .....  | ix  |
| Abreviaturas .....  | x   |
| Introdução .....  | 1   |
| 1.1 Proveniência do objecto .....   | 1   |
| 1.2 A Armadura .....  | 1   |
| 1.3 A Técnica de Produção Artística e a Moda .....  | 4   |
| Metodologia .....   | 7   |
| 2.1 Procedimento Experimental .....   | 8   |
| 2.1.1 Fotografia Documental .....   | 8   |
| 2.1.2 Radiografia Digital .....   | 8   |
| 2.1.3 Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias ( $\mu$ -EDXRF) ..... | 8   |
| 2.1.4 Microscopia Óptica (MO) .....   | 8   |
| 2.1.5 Preparação da amostra .....   | 8   |
| 2.1.6 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS) .....                                 | 9   |
| 2.1.7 Emissão de Raio-X Induzida por Partículas (PIXE) .....  | 9   |
| 2.1.8 Metalografia .....  | 9   |
| 2.1.9 Teste de Micro-dureza - Vickers (Hv) .....  | 9   |
| Apresentação e Discussão de Resultados .....  | 10  |
| 3.1 Descrição .....   | 10  |
| 3.2 Radiografia Digital .....   | 12  |
| 3.3 Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias ( $\mu$ -EDXRF) .....   | 13  |
| 3.4 Microscopia Óptica (MO) .....   | 17  |
| 3.5 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS) .....                                   | 20  |
| 3.6 Emissão de Raio-X Induzida por Partículas (PIXE) .....  | 22  |
| 3.7 Teste de Micro-dureza - Vickers (Hv) .....  | 24  |
| Conclusão .....   | 25  |
| Bibliografia .....  | 27  |
| Mapeamento Zonas - $\mu$ -EDXRF .....   | 31  |
| Medições .....  | 32  |
| Condições Ambientais .....  | 33  |
| Equipamentos e Condições .....  | 34  |
| C.1 Fotografia Documental .....   | 34  |
| C.2 Radiografia Digital .....   | 34  |
| C.3 $\mu$ - EDXRF .....   | 34  |
| C.4 Microscopia Óptica .....  | 34  |
| C.5 Preparação da Amostra .....   | 35  |
| C.6 SEM - BSE e EDS .....   | 35  |

|   |    |
|---|----|
| C.7 PIXE .....                                | 35 |
| C.8 Metalografia .....                        | 36 |
| C.9 Teste de Microdureza - Vickers (Hv) ..... | 36 |
| Apresentação de Resultados .....              | 37 |
| D.1 – Radiografia Digital.....                | 37 |
| D.2 – EDXRF .....                             | 38 |
| D.3 – SEM – BSE e EDS.....                    | 39 |
| D.4 - PIXE.....                               | 42 |

# Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Fig. 1.1.1 – Vista geral do objecto em estudo da parte superior.....   | 1  |
| Fig. 1.1.2 – Retrato de D. Sebastião por Cristóvão de Moraes (c. 1571-1574) ©MNAA.....   | 1  |
| Fig. 1.3.1 – Exemplo de armaria em gravura de Der Weissköning (Vienna, 1775). Em: (WILKINSON-LATHAM 1981).....   | 4  |
| Fig. 2.1 – Fotografia de estereomicroscópio. Pormenor da amostra retirada. 800 µm – Ampliação 20x.....   | 7  |
| Fig. 3.1.1– Fotografia geral do objecto: parte inferior (a) e parte superior (b) .....   | 10 |
| Fig. 3.1.2– Esquema do padrão de decoração .....   | 10 |
| Fig. 3.1.3– Fotografia de pormenor: zona de decoração (a), rebite com capa (b), rebite sem capa (c) e rebite incluso (d). .....  | 11 |
| Fig. 3.1.4 – Mapeamento da estrutura do objecto: da parte inferior (baixo) (a) e parte superior (cima) (b) .....   | 11 |
| Fig. 3.2.1 – Radiografia Digital Geral. Condições:80 Kv, 5 mA, 200 ms, invertida.....  | 12 |
| Fig. 3.3.1 – Mapeamento de pontos de análise por µ-EDXRF da parte superior (a) e parte inferior (b) .....  | 13 |
| Fig. 3.3.2 – Espectro de µ-EDXRF – análise pontual em zona de placa metálica (BA_SC2_B_Z1_A1); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro .....   | 14 |
| Fig. 3.3.3 – Espectro de µ-EDXRF – análise pontual em zona de placa de dobradiça (BA_AB_B_D1_Z2_A3) (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) pico Kβ(Cu), (●) pico Kβ(Zn) .....  | 14 |
| Fig. 3.3.4 – Espectros de µ-EDXRF – análise pontual em zona de rebite em três zonas distintas: capa, solda e rebite. (BA_AB_B_R4_B2; BA_C_C_R24_A1 e BA_B_C_R20_B2, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos de escape do Cu, (●) picos soma do Cu.....                          | 15 |
| Fig. 3.3.5 – Esquema da estratigrafia observada; (A) - capa de liga de Cu-Zn (amarelo dourado), (B) – solda de liga de Sn-Pb (cinza-claro), (C) - Rebite em ferro (cinza-escuro) .....   | 15 |
| Fig. 3.3.6 – Espectros de µ-EDXRF – análise pontual em zona de rebite sem capa e em zona de rebite incluso, por sua vez em duas zonas: cinza e dourado:(BA_C_B_R6_A3; BA_B_B_R14_A2 e BA_AB_C_Z1_B1, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos soma do Cu. ....                   | 16 |
| Fig. 3.3.7 – Espectros de µ-EDXRF – análise pontual em zona de decoração, dourado e substracto (BA_AB_C_Z1_B1 e BA_AB_B_Z1_A3, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos soma do Cu .....   | 16 |
| Fig. 3.4.1 – BA_AB_B_Z3_1 – Zona de metal com junção de placas (zona superior) e junção com a dobradiça 1 (zona esquerda) – pormenor de corrosão por picada, magnetite (a preto) e corrosão galvânica (a laranja) (a) e esquema de estratigrafia – corrosão do ferro em condições aeróbicas com atmosfera húmida (b) ..... | 17 |
| Fig. 3.4.2 – Pormenor: de zona de decoração, 3 mm (ampliação 7x) (a) e rebite incluso decorado, 2 mm (ampliação 10x) (b).....  | 18 |
| Fig. 3.4.3 - Detalhe de superfície riscada, 3 mm (ampliação 7x) (a) e detalhe de rebite danificado com estratigrafia evidente, 800µm (ampliação 20x) (b).....  | 18 |
| Fig. 3.4.4 – Microestrutura do substracto – Campo Claro, 100x.....   | 19 |
| Fig. 3.4.5– Diagrama de fases Fe-C (ASM 1973) .....  | 20 |
| Fig. 3.5.1 – Imagens SEM: Referências análises EDS Zona 1- P1, P2, P3 e P4 (a), Referências análises EDS Zona 2- P1, P2 e P3 (b). .....  | 21 |
| Fig. 3.5.2 – Imagens SEM (modo BSE): Estratigrafia, secção transversal, x100 (a) e Pormenor de inclusões de escória, x500. (b).....  | 22 |
| Fig. 3.5.3 – Imagens SEM (modo BSE), Pormenor: Condição do filme de ouro, x500 (a) localização do filme de ouro, x500. (b).....  | 22 |
| Fig. 3.6.1 – Imagens PIXE (264x264µm²) – Ampliação da área 988030; detecção do Fe (a); detecção do Cu (b), detecção do Au (c) e detecção do Hg (d). ....   | 23 |

|  |    |
|--|----|
| <i>Fig. 3.7.1</i> – Mapeamento das medições de Vickers na secção transversal, campo claro, 10x. ....   | 24 |
| <i>Fig. A1.1</i> – Mapeamento das zonas de análise pontual por $\mu$ -EDXRF .....  | 31 |
| <i>Fig. A2.1</i> – Mapeamento de medições.....   | 32 |
| <i>Fig. B.1</i> – Dados recolhidos por dataloggers colocados na Reserva do Museu Militar de Lisboa de 27 de Outubro de 2015 a Agosto de 2016 .....   | 33 |
| <i>Fig. D.1.1</i> - Condições:80 Kv, 5 mA, 200 ms: Radiografia Digital Geral, invertida (a); Pormenores: de dobradiça (b); do fecho (c); de fissuras, variação (d); de arame interior de bordo (e); de elemento roscado (f); de 2 rebites inclusos (g); Contraste de decoração (h). .... | 37 |
| <i>Fig. D.2.1</i> – Resumo de análises elementares pontuais realizadas por $\mu$ - EDXRF, sendo consideradas as zonas mais representativas de cada área.....   | 38 |
| <i>Fig. D.3.1</i> – Espectro 1 EDS correspondente à análise de área Z1-P1 – substracto. (ver <i>Fig. 3.5.1 a</i> ) .....   | 39 |
| <i>Fig. D.3.2</i> – Espectro 2 EDS correspondente à análise pontual Z1-P2 – zona de escória. (BA1-01-P2) (ver <i>Fig. 3.5.1 a</i> ) .....  | 39 |
| <i>Fig. D.3.3</i> – Espectro 3 EDS correspondente à análise pontual Z1-P3 – zona de escória. (BA1-01-P3) (ver <i>Fig. 3.5.1 a</i> ) .....  | 39 |
| <i>Fig. D.3.4</i> – Espectro 4 EDS correspondente à análise área Z1-P4 – zona de ouro. (ver <i>Fig. 3.5.1 a</i> )  | 40 |
| <i>Fig. D.3.5</i> – Imagem SEM Zona 4 – Referência análise pontual P2. ....  | 40 |
| <i>Fig. D.3.6</i> – Espectro 5 EDS correspondente à análise pontual Z4-P2 – zona de corrosão. ....   | 40 |
| <i>Fig. D.3.7</i> – Espectro 6 EDS correspondente à análise pontual Z2-P1 – zona de escória. (BA1-02-P1) (ver <i>Fig. 3.5.1 b</i> ) .....  | 40 |
| <i>Fig. D.3.8</i> – Espectro 7 EDS correspondente à análise pontual Z2-P2 – zona de escória. (BA1-02-P2) (ver <i>Fig. 3.5.1 b</i> ) .....  | 41 |
| <i>Fig. D.3.9</i> – Espectro 8 EDS correspondente à análise pontual Z2-P3 – zona de substracto. (ver <i>Fig. 3.5.1 b</i> ).....  | 41 |
| <i>Fig. D.4.1</i> – Imagens PIXE (1060x1060 $\mu\text{m}^2$ ) – Mapa da distribuição dos elementos da secção transversal. ....   | 42 |
| <i>Fig. D.4.2</i> – Imagem PIXE (264x264 $\mu\text{m}^2$ ) – Análise pontual na ampliação 988038 – ponto a vermelho 988039 (maior concentração de Au) (ver <i>Fig.3.6.1</i> ). ....  | 42 |
| <i>Fig. D.4.3</i> – Espectros de PIXE obtidos com o micro-feixe interno (análise de pontos de interesse)..   | 43 |
| <i>Fig. D.4.4</i> – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988018 e 908019.....   | 44 |
| <i>Fig. D.4.5</i> – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988021 e 908022.....   | 44 |
| <i>Fig. D.4.6</i> – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988025 e 908026.....   | 45 |
| <i>Fig. D.4.7</i> – Espectros de PIXE obtidos com micro-feixe externo (análises de pontos de interesse)..  | 46 |

## Lista de Tabelas

---

|  |    |
|--|----|
| <i>Tab. 2.1</i> – Técnicas utilizadas e respectivos objectivos .....   | 7  |
| <i>Tab. 3.5.1</i> – Resumo de elementos identificados em zonas de inclusão de escória por SEM-EDS (espectros 2-3 e 6-7). Ver anexo D.3. ....   | 21 |
| <i>Tab. 3.7.1</i> – Medições Teste de Dureza Vickers; Mapa em ( <i>Fig. 3.7.1</i> ).....   | 24 |
| <i>Tab. D.2.1</i> – Resumo dos valores de energias de raio-X dos elementos e picos de escape e de soma .....   | 39 |
| <i>Tab. D.4.1</i> – Resumo de resultados das concentrações (wt%) obtidos com a análise de PIXE (pontos de interesse marcados nas áreas 988030 e 988038) .....                        | 43 |
| <i>Tab. D.4.2</i> – Percentagens da composição da amálgama (wt%) obtidos com a análise de PIXE por feixe interno nos pontos de interesse marcados nas áreas 988030 e 988038) .....   | 43 |
| <i>Tab. D.4.3</i> – Resumo de resultados das concentrações (wt%) obtidos com a análise de PIXE (pontos de interesse marcados nas áreas 988017, 988020, 988024) .....                 | 45 |
| <i>Tab. D.4.4</i> – Percentagens da composição da amálgama (wt%) obtidos com a análise de PIXE feixe externo nos pontos de interesse marcados nas áreas 988017, 988020, 988024. .... | 45 |

# Abreviaturas

---

**C<sup>2</sup>TN** – Centro Técnico Nuclear

**IST** – Instituto Superior Técnico

**FCT/UNL** – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa

**CENIMAT** – Centro de Investigação em Materiais

**MO** – Microscopia Óptica

**μ-EDXRF** – Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias

**μ-PIXE** – Emissão de Raio-X Induzida por Partículas

**SEM** - Microscopia Electrónica de Varrimento

**BSE** – Electrões Retro Difundidos

**EDS** – Espectroscopia de Raio-X dispersiva de energias

**DCR** - Departamento de Conservação e Restauro

**CCC** – Fase Cúbica de Corpo Centrado

**I3N** - Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação

**T<sup>a</sup>** – Temperatura

**HR** – Humidade Relativa



## 1.1 Proveniência do objecto



Fig. 1.1.1 – Vista geral do objecto em estudo da parte superior



Fig. 1.1.2 – Retrato de D. Sebastião por Cristóvão de Morais

A peça em estudo é um braço de armadura esquerdo em aço decorado (Fig. 1.1.1) pertencente à colecção do Museu Militar de Lisboa e foi adquirida pelo museu a Rainer Daenhardt em 1975.

Esta peça foi datada do séc. XVI e atribuída possivelmente à produção da oficina milanesa, nomeadamente a Negroli, dadas as suas características estéticas.

Foi ainda atribuída a D. Sebastião (1554-1578), tendo em conta a comparação e semelhança do padrão de decoração deste braço de armadura relativamente ao padrão da armadura utilizada por D. Sebastião, com cerca de 17 anos de idade, na pintura “*Retrato do Rei D. Sebastião*” (1571-1574), de autoria atribuída a Cristóvão de Morais pertencente actualmente ao Museu Nacional de Arte Antiga (MNA), em Lisboa (Fig. 1.1.2). O padrão da decoração serviu assim como chave de identificação, uma vez que cada casa ou detentor teria um padrão próprio e não era repetido de detentor para detentor, que neste caso seria Duque Emanuel Felisberto de Sabóia (1528-1580) que viria mais tarde a oferecê-la a seu primo D. Sebastião.

## 1.2 A Armadura

O uso de traje de protecção, também utilizado no contexto de caça, torneio e parada (<sup>A</sup>BREIDING 2000), denominado de armadura, foi utilizado por todas as civilizações, cada uma com características próprias, nomeadamente estilo, formas, materiais e modo de construção, e pode ser hoje apreciada como obra de arte ou testemunho de uma tecnologia do passado (<sup>B</sup>BREIDING 2000) (STONE 1999).

O primórdio do que se viria a tornar uma armadura completa, utilizado na Índia do Norte bem como na Sibéria Oriental, passava pelo uso da técnica de tecelagem, construída com varas, ripas, pedaços de madeira ou até ossos, e tendo como elemento de junção cordas e/ou tendões (STONE 1999).

Esta prática foi caindo em desuso quando se começou a utilizar os metais para a formação destes trajes, substituindo rapidamente os materiais referidos. As armaduras tornar-se-iam trajes pesados (de 20 a 25 Kg) (<sup>C</sup>BREIDING 2000), uma vez que era preciso sobreposição de elementos para conferir a protecção. Dado que o metal era um material mais difícil de trabalhar, na fase inicial as armaduras eram construídas com pequenas placas unidas entre si, intercaladas com tecidos ou peles. No entanto, este tipo de traje necessitaria, acima de tudo, de conferir protecção, sendo ao mesmo tempo prático (conferindo flexibilidade, sem excesso de peso) (<sup>A</sup>BREIDING 2000) (STONE 1999).

Os Gregos e os Romanos começaram por utilizar o bronze (liga de cobre-estanho, Cu-Sn), no entanto a produção de placas com este metal era de algum modo restrita, derivado à escassez de estanho. O conhecimento das suas armaduras permite definir que as suas tipologias estariam relacionadas com o grau ou posto exercido pelo usuário, nomeadamente, tropas baixas usariam armaduras de formas simples, com caneleiras modeladas do tornozelo ao joelho e as tropas superiores já utilizavam corpetes (STONE 1999).

Ainda antes da construção da armadura por placas, utilizava-se a chamada cota de malha (ou “mail armour”) na Europa e possivelmente no Leste, que consistia no interlaçar de anéis de metal formando uma espécie de camisa muitas vezes utilizada por baixo de outros elementos protectores. Entre o séc. X e o séc. XII, esta viria a ser bastante utilizada, denominada lide da malha, que coexistiu com a utilização da armadura em escama e em anel, no entanto o uso da malha era praticamente exclusivo das classes superiores (<sup>C</sup>BREIDING 2000) (STONE 1999).

Já no final do séc. XII, toda a perna abaixo do joelho era protegida por placa ou pele fervida, sendo que a adição de placas adicionais continuaria até ao início do séc. XV, altura em que o corpo se encontraria coberto na totalidade, à excepção das aberturas das junções entre algumas placas, aberturas estas reforçadas pelo interior com a cota de malha, sendo que a armadura de placas era a forma de protecção dominante. Este período designa-se de transição (1277-1410), em que a malha era reforçada com as placas (primeiras para os joelhos e ombros) (<sup>B</sup>BREIDING 2000) (STONE 1999).

A armadura mais elaborada e completa teve o seu primeiro uso no período do Renascimento, na Europa, entre o início do séc. XV até ao séc. XVI, onde atingiu a sua perfeição. Alguns autores classificam-no igualmente como o período de armadura gótico, em que esta apresenta beleza da forma, uma adaptação digna e perfeita do seu propósito, nunca tendo sido ultrapassada em nenhum outro tempo, ou lugar. Na sua produção era dada atenção a cada detalhe e tendo sempre em conta o aumento de decoração sem a perda de eficiência da armadura (STONE 1999).

Por exemplo, as copas dos ombros e cotovelos (zonas de articulação) eram bastante largas de modo a guardar as aberturas das junções, enquanto que as mãos eram, por sua vez, guardadas por luvas. Cada lado da armadura era produzido de um modo um pouco diferente do outro, uma vez que o lado direito era o da espada e o lado esquerdo, o da rédea. Por sua vez, o peitoral era construído em duas ou mais placas, sobrepostas e presas por presilhas ou rebites dando uma certa flexibilidade. Os pés eram cobertos com placas em “laminado” e com ponta aguda, que podiam ser removidas quando o usuário andasse a pé. A espessura das placas constituintes de toda a armadura era regulada pela força da colisão que teriam que suportar, que podia variar de placa para placa, ou até mesmo ao longo da mesma placa (STONE 1999). Note-se que o custo de uma armadura dependia da sua qualidade, em

que armaduras de usuários com posições superiores adquiriam armaduras de melhor qualidade, logo mais caras e feitas por medida, enquanto que usuários de classes mais baixas podiam adquirir armaduras já construídas. É de sublinhar que as armaduras que mais qualidade exibiam tratavam-se de armeiros germânicos e italianos (<sup>C</sup>BREIDING 2000).

Já no início do séc. XVI, no chamado período Maximilian (1500-1540), encontram-se as armaduras em estrias, tendo nesse século sido atingidas boas armaduras, também em termos estéticos, do estilo gótico. A partir deste momento a construção da armadura torna-se mais complexa e muito mais decorada, nomeadamente com técnicas como a gravação em alto-relevo (*embossing*), ataque ácido (*etching*) e a amálgama de ouro (*fire-gilding*). Contudo, é importante referir que a técnica por gravação em alto-relevo enfraquece o metal retirando-lhe as suas propriedades protectoras e defensivas. No entanto, ainda na primeira metade do séc. XVI começaram a ser produzidas armaduras de parada, sem que perdessem essas características. Desde esse momento, as armaduras de combate caíram em desuso e tornaram-se mais desleixadas, enquanto que as de parada se tornaram extremamente decoradas e sem função bélica (STONE 1999).

Este decréscimo de qualidade deveu-se às mudanças de táctica de guerra, uma vez que passou-se a dar mais importância à infantaria e também à massa de homens em detrimento do cavaleiro, bem como o crescente uso de armas de fogo, que tornavam o uso de armaduras (traje pesado e sem muita flexibilidade) mais complicado, no entanto é de notar que armas de fogo e armadura coexistiram por cerca de 300 anos (<sup>C</sup>BREIDING 2000). Deste modo, manteve-se a protecção do peito e costas e abandonou-se a protecção das partes abaixo do joelho, e posteriormente dos braços e ancas.

No que diz respeito às armaduras de parada, torneios e cerimónias, a estas eram adicionadas peças que poderiam ir sendo trocadas, formando vários trajes da mesma armadura, de modo a se adaptar à circunstância, denominada de guarnitura (<sup>A</sup>BREIDING 2000) (STONE 1999).

Em termos de centros de produção e armeiros conhecidos, é de notar que são conhecidos alguns desde o séc. XIV, no entanto a maior parte da documentação deriva do séc. XV. Os centros mais reconhecidos na Europa Renascentista foram o norte de Itália e o sul da Alemanha, os quais tinham a capacidade de exportar para toda a Europa. Um dos centros mais importantes (e mais bem documentado) durante o séc. XV, foi o da casa Missaglias, da qual possivelmente descende no séc. XVI, Filippo Negroli (1510-1570), que viria a dar origem a um novo centro de excelência, nomeadamente o centro Negroli, conhecido pelas suas armaduras de parada e extremamente bem decoradas, ambas sediadas em Milão. Ao mesmo tempo, outras casas em Brescia (norte de Itália) e também no sul da Alemanha competiam em qualidade com as casas milanesas (<sup>D</sup>BREIDING 2000).

No que diz respeito às casas alemãs (não propriamente sediadas na Alemanha, mas em que se falava alemão), como Augsburg (família Helmschmied), Basileia (até 1501, agora a Suíça), Landshut (Wolf Großschedel), Nuremberga (Kunz Lochner) e Passau, e na Áustria nomeadamente Innsbruck (família Seusenhofer) e Mühlau, foram famosas pela produção de armaduras de placas e encomendas por toda a Europa, nomeadamente, Espanha e Polónia (<sup>D</sup>BREIDING 2000) (GODDY 1998).

É de salientar, que a Europa Ocidental, mesmo sendo a maior importadora deste tipo de objectos a partir da Alemanha e Itália, também tinha os seus centros de produção, nomeadamente em Inglaterra: Londres (Royal Workshops of Greenwich), em França: Paris, Tours, Lion, Beauvais e Chartres, e em

Espanha: Biscaia e Guipúscoa. Estes centros importavam armeiros de Itália e da Alemanha (<sup>o</sup>BREIDING 2000) (GODDY 1998).

### 1.3 A Técnica de Produção Artística e a Moda

A necessidade de equipar exércitos com este tipo de traje de protecção foi seguida por todo o mundo, em maior ou menor escala, sendo possível encontrar entre pequenos a grandes centros de armaria. No entanto, os melhores e maiores centros tinham de assegurar trabalhadores com treino e perícia especializados, maior número de maquinaria e também acesso a minérios de ferro, a madeira, bem como a carvão e água (GODDY 1998) (STONE 1999).

A técnica de produção de armaduras encontra-se maioritariamente relacionada com a capacidade técnica do armeiro relativamente à técnica em si. Este definia a qualidade de uma armadura, a espessura de uma zona ou chapa específica, consoante o seu fim e funcionalidade. A sua produção começava (*Fig. 1.3.1*), então pela utilização e aquecimento de barras de ferro que seriam marteladas até se conseguir as placas com a espessura desejada. Através da utilização de martelos, bigornas, tesouras e outros utensílios, estas placas seriam moldadas e trabalhadas até adquirirem a forma correspondente à parte da armadura desejada. É de salientar que durante todo o processo o metal era reaquecido e amaciado/recozido para que se evitasse a sua fractura e facilitar o seu trabalhar mecânico (SMITH 1990), sendo que numa fase final o metal poderia ser temperado por forma a obter a dureza necessária. Os bordos podiam ser dobrados e martelados ou podiam ser enrolados sobre arame, e as várias placas ligadas entre si por meio de presilhas e rebites após o polimento e acabamento da superfície das mesmas (WILKINSON-LATHAM 1981).



*Fig. 1.3.1* – Exemplo de armaria em gravura de Der Weissköning (Vienna, 1775). Em: (WILKINSON-LATHAM 1981)

As técnicas de manufatura aliadas à decoração de uma armadura viriam a ditar, o que se pode chamar de moda, tal como nos trajes civis. Esta moda, viria a ser diferente também consoante a época e o local, permitindo assim, hoje em dia, associar objectos ao seu tempo e possivelmente ao local de produção (F<sup>BREIDING</sup> 2000).

Na Idade Média, a forma de decoração mais comum era a heráldica, sendo que no final do séc. XIII, aparecem de certo modo as cabeças de rebite e no séc. XIV as bordas das placas metálicas eram decoradas com aplicação de uma liga de cobre, *designada de latten*, e douradas com motivos florais e inscrições.

Nos finais da Idade Média e Renascimento (1400-1600) apresenta-se o expoente do desenvolvimento da armadura, com a possibilidade de aplicação das mais variadas formas de decoração, nomeadamente aplicação de bordos, pátinas, alto-relevo (*embossing*), ataque ácido (*etching*), baixo-relevo (*incised*), amálgama de ouro (*fire-gilding*), incrustações e colorações a quente, muitas vezes negras (*bluing*) (GODDY 1998) (STONE 1999).

No início do séc. XVI era notável, na Alemanha a combinação de influências vindas de Itália e dos Países Baixos, resultando assim, numa armadura elegante e delicada, muito usada no Sagrado Império Romano (1440-1600) e na Europa Ocidental, testemunhada pelo novo valor dado ao corpo humano, em que se passava a usar formas mais redondas e mais reveladoras (F<sup>BREIDING</sup> 2000).

Na segunda metade do séc. XV a decoração mais utilizada mostrava-se ser pela técnica de cinzelagem ou de baixo-relevo, que era feito de modo mecânico e retirando-se material, no entanto no último quarto deste século a técnica de decoração por ataque ácido tornar-se-ia a mais utilizada, sendo que se tratava de um método mais simples e onde menos material era retirado, sendo possível decorar uma maior área da armadura sem perder qualidade bélica. Esta última era uma característica de decoração da armadura italiana dos finais do séc. XV ao início do séc. XVI. Assim, a técnica de decoração por ataque ácido consistia na aplicação de uma cera na placa metálica na zona que se pretendia decorar, deixando o local a gravar descoberto de modo a este ser consumido pelo ácido, posteriormente o objecto era lavado ou mergulhado em água de modo a travar a acção do ácido, retirando-se numa fase final, a cera por recurso a terebentina ou a fogo. Em 1520, começar-se-ia a retirar o fundo da zona que se pretendia decorar e a preenche-lo com metais mais nobres, nomeadamente pela técnica de amálgama de ouro (GODDY 1998).

Em 1520-1530, uma moda alemã, seguida também na Europa ocidental e que teve influência na armadura exportada de Itália, tratava-se da decoração com motivos paralelos (*fluting*), muitas vezes associada ao período Maximilian (coincidente em tempo) erroneamente.

Em Itália entre 1530-1560 foi atingido o gosto pela armadura de estilo antigo (*all'antica*) nas armarias de Negrolì em Milão, que consistia numa armadura de parada com inspiração clássica (GODDY 1998), e que seria produzida para os clientes mais importantes. Nestas a decoração era bastante, e muito requintada podendo ser em alto-relevo, com decoração em padrões de figuras e florais, ou decorada por meio de ataque ácido e posteriormente dourada. Esta moda *all'antica* viria a permanecer até ao final do século tanto para armadura de homem como para armadura de cavalo (WILKINSON-LATHAM 1981). O elemento mais importante e identificativo seria o corpete, que demonstraria a decoração típica da época e do local, ou até mesmo do pedido do usuário (F<sup>BREIDING</sup> 2000) (GODDY 1998).

No início do séc. XVI, os armeiros alemães ainda adaptavam os seus modelos seguindo os italianos, no entanto o uso de rebites na junção das protecções dos braços ainda era detido pelos últimos, enquanto que em território alemão ainda se utilizaria o método do nó (WILKINSON-LATHAM 1981).

Muito da decoração de armadura, viria da necessidade de estabelecer um estatuto, mas o grau de decoração que cada uma obtinha poderia ser determinado pela sua função, uma vez que armaduras mais decoradas em muitos casos detinham menos qualidades defensivas, normalmente para cerimónias ou parada. As mais decoradas pertenciam à nobreza, comandantes e combatentes de elite, e poderiam ser produzidas e decoradas por artistas do tempo, nomeadamente pintores, ourives e desenhadores (BREIDING 2000).

## Metodologia

As questões em relação aos materiais utilizados, ao método de produção e decoração, o tipo de objecto em si, bem como a percepção de seu estado de preservação ditam de certo modo o tipo de abordagem no estudo da caracterização material de um objecto (GUERRA 2008).

Tendo como maior objectivo o estudo aprofundado dos materiais e técnicas de produção deste objecto, a escolha das metodologias analíticas a utilizar passa pelo recurso a técnicas que nos possam transmitir informações relevantes, para que se possa assegurar a preservação das características originais do objecto. Assim, e dada a necessidade de responder a questões importantes, foi feito o compromisso de retirar uma amostra mínima (cerca de 5,2 mm máximos) do rebordo superior do braço, numa zona já danificada (*Fig. 2.1*).



*Fig. 2.1* – Fotografia de estereomicroscópio. Pormenor da amostra retirada. 800  $\mu\text{m}$  – Ampliação 20x.

Para o estudo a nível estrutural foram realizadas técnicas de exame como radiografia digital, microscopia óptica, metalografia (exame microestrutural) e teste de micro-dureza Vickers. A nível composicional foram realizadas técnicas de análise como micro-espectroscopia por fluorescência de raio-X dispersiva de energias ( $\mu$ -EDXRF), micro emissão de raio-X induzida por partículas ( $\mu$ -PIXE) e microscopia electrónica de varrimento (SEM-BSE/EDS). É de notar que a radiografia digital, a observação por microscopia óptica (MO),  $\mu$ -EDXRF e PIXE (em feixe externo) foram realizadas no próprio objecto, sendo que as restantes técnicas foram realizadas na amostra retirada (*Tab. 2.1*). (Consultar Equipamentos e Condições em Anexo C).

*Tab. 2.1* – Técnicas utilizadas e respectivos objectivos

| <b>Técnica</b>      | <b>Objectivo</b>   | <b>Técnica</b> | <b>Objectivo</b>                       |
|---------------------|--|----------------|--|
| MO                  | Observação da superfície                                   | Metalografia   | Observação microestrutural             |
| $\mu$ -EDXRF        | Identificação elementar pontual                            | $\mu$ -Vickers | Dureza do substrato                    |
| Radiografia Digital | Observação da estrutura<br>Contabilização de elementos     | PIXE           | Distribuição e quantificação elementar |
| SEM- BSE/EDS        | Observação estratigráfica<br>Mapa/ Identificação elementar |                |  |

## 2.1 Procedimento Experimental

### 2.1.1 Fotografia Documental

Aquando da chegada para estudo e com o objectivo de examinar e registar documentalmente o objecto, foi previamente realizado todo o registo fotográfico de modo a poder definir o estado do objecto e consultar o “objecto” de modo a minimizar o manuseamento do mesmo, promovendo assim a sua preservação.

### 2.1.2 Radiografia Digital

A radiografia digital é um método não destrutivo, e numa fase inicial foi realizado o exame da estrutura do objecto de modo a entender o método de construção, distinguir os diferentes elementos constituintes, confirmar a presença ou não de elementos não evidentes (de modo ocular ou ainda por MO), confirmar o estado actual de preservação (PEREA 2013), e ainda para efeitos de medição (*Anexo A2*). Deste modo, a radiografia é um método vantajoso para identificar as técnicas de manufactura, perícia do artesão e consequentemente o estudo do conhecimento e desenvolvimento das técnicas ao longo do tempo (LANG 2005).

### 2.1.3 Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias ( $\mu$ -EDXRF)

Identificados os diferentes elementos físicos constituintes do objecto, foi realizada a identificação multi-elementar de cada um, de modo a perceber-se os materiais utilizados na manufactura do objecto, bem como a homogeneidade material do mesmo.

A espectroscopia por fluorescência de raio-X dispersiva de energias é de uma técnica de análise multi-elementar com um vasto campo de aplicação (MANTLER 2000) (BECKHOFF 2006), permitindo a determinação da composição de superfícies metálicas relativamente finas (BECKHOFF 2006).

### 2.1.4 Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica (MO) é um método de exame que permite a observação de detalhes, nomeadamente para a identificação de marcas, processos técnicos, estado de superfície (marcas de uso, dano por uso e ainda produtos de corrosão, marcas de deterioração, microestruturas e outras características) (PEREA 2013).

### 2.1.5 Preparação da amostra

Uma amostra foi retirada do rebordo superior do braço, numa zona já muito danificada, tendo-se em atenção na recolha da amostra que esta incluisse ainda alguma decoração sobre o substracto metálico, e posteriormente dividida em duas metades. Uma das metades da amostra extraída foi montada em resina acrílica (SCOTT 1991), com a secção transversal exposta, sendo a outra metade reservada para outros eventuais estudos.



### 2.1.6 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)

A técnica de microscopia electrónica de varrimento é um método de observação e caracterização morfológica de materiais e superfícies, com aplicação em materiais orgânicos ou inorgânicos. Através desta técnica obtêm-se imagens com uma elevada resolução da amostra a analisar, permitindo perceber os materiais constituintes da amostra a analisar, bem como defeitos, zonas de corrosão, impurezas, entre outras características (GOLDSTEIN 1992) (OATLEY 1966).

A observação por BSE (electrões retro difundidos) é bastante útil quando se pretende imagens com elevado contraste de número atómico. Este modo de contraste permite evidenciar rapidamente alguma distribuição particular dos elementos composicionais no material (GOLDSTEIN 1992). Quanto à análise fpor EDS (espectroscopia de raio-X dispersiva de energias), esta fornece informação a nível elementar de modo qualitativo e quantitativo, podendo esta ser pontual (1 a 3 micrómetros), e realizada num curto espaço de tempo (GOLDSTEIN 1992).

### 2.1.7 Emissão de Raio-X Induzida por Partículas (PIXE)

A técnica de emissão de raio-X induzida por partículas (PIXE) é uma técnica de análise composicional. Baseia-se na análise dos raio-X induzidos na amostra em estudo por um feixe de partículas (usualmente protões) com energia da ordem dos MeV, e permite identificar e quantificar os elementos presentes (geralmente com numero atómico >12) com uma alta sensibilidade (JOHANSSON 1995).

### 2.1.8 Metalografia

A metalografia é um método destrutivo e permite compreender a microestrutura do metal a analisar. Esta microestrutura pode dar informação acerca do tipo de material utilizado, bem como condições ou métodos de produção, neste caso, por exemplo temperaturas de cozimento e direccionalidade de forja, bem como o estado de preservação (SCOTT 1991). As características microestruturais (após preparação adequada de amostra, como por exemplo tamanho de grão e inclusões) podem fornecer importantes informações acerca do modo de processamento e técnica artística empregada para a produção deste objecto em estudo (SCOTT 1991).

### 2.1.9 Teste de Micro-dureza - Vickers (Hv)

O teste de micro-dureza de Vickers trata-se de um método analítico micro-destrutivo, em que se utiliza uma pirâmide de base quadrada (136° de abertura entre lados) de diamante como indentador, sendo os dados apresentados em valores de DPN<sup>1</sup> ou HV. Estes são determinados pela razão entre a força aplicada e a área de superfície impressa (calculada pelas medidas das diagonais da impressão) (GEELS 2006). Deste modo, testa-se a capacidade de um material em resistir a uma deformação plástica através de uma acção normalizada (SCOTT 1991) (BRAMFITT 2002).

Uma vez que antes destas medições a amostra já se encontrava contrastada devido ao exame de metalografia, esta foi novamente polida, tal como descrito em anexo (*Anexo C.8*)

---

<sup>1</sup> DPN – Diamond Pyramid Number

## Apresentação e Discussão de Resultados

### 3.1 Descrição



Fig. 3.1.1– Fotografia geral do objecto: parte inferior (a) e parte superior (b)

O objecto em estudo (Fig. 3.1.1), é um braço de armadura esquerdo pertencente a uma guarnitura em aço e decorado a baixo-relevo por ataque ácido. Com recurso à repetição e sucessiva inversão de um padrão vegetalista delineado com bandas em corda (Fig. 3.1.2), ao longo dos bordos e linhas superiores e inferiores da peça, ocupando cerca de 60% da superfície. As partes baixas e interiores do padrão são revestidas a amálgama de ouro com cobre (Fig. 3.1.3 a).

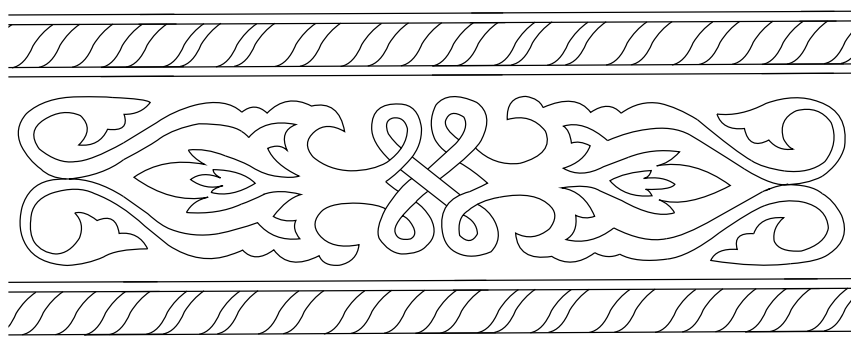


Fig. 3.1.2– Esquema do padrão de decoração

Estruturalmente é constituído por 5 elementos distintos, nomeadamente antebraço, braço, codal<sup>2</sup> e dois sub-codais, unidos por rebites. São identificáveis num total 28 rebites, sendo que 15 rebites apresentam capa (Fig. 3.1.3 b), 5 rebites não apresentam capa (Fig. 3.1.3 c), e 8 são inclusos (Fig. 3.1.3 d), duas

<sup>2</sup> Codal – Designação atribuída pela tradução de *couter*, que corresponde à parte central da protecção do cotovelo.

dobradiças na parte inferior e um fecho na parte superior do antebraço - ambos os elementos são fixos por meio de rebites (Fig. A1.1 em Anexo). Ainda no codal, na parte superior é visível um elemento com rosca interior, fixo por rebites (Fig. D.1.1.f em Anexo).

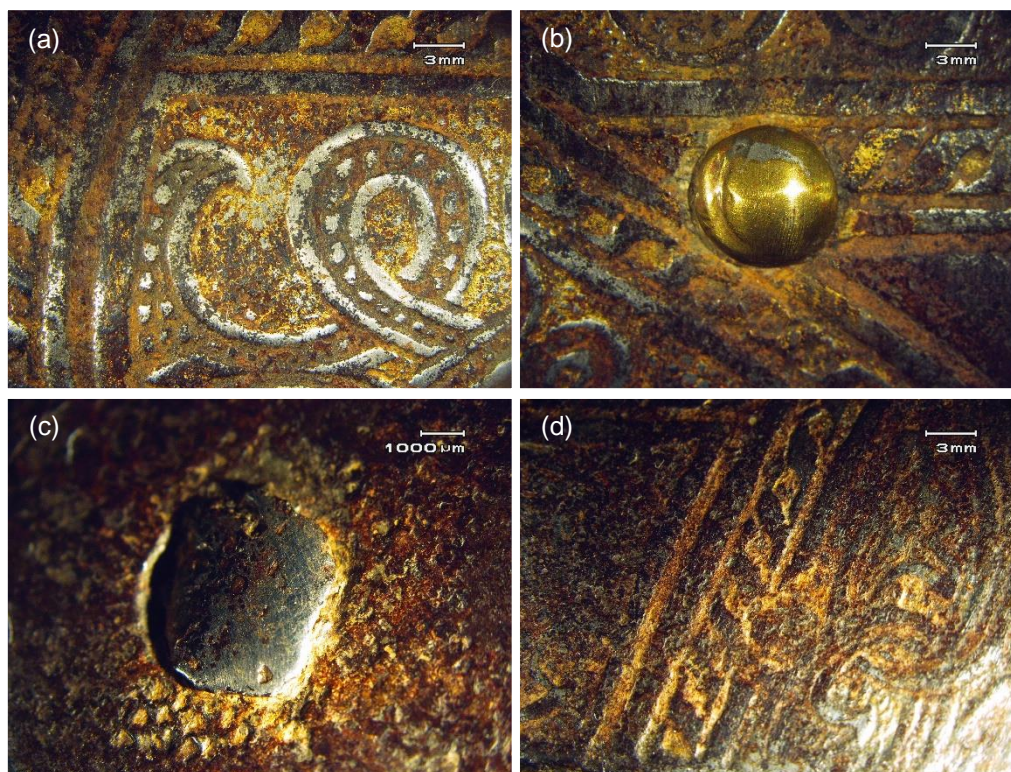


Fig. 3.1.3 – Fotografia de pormenor: zona de decoração (a), rebite com capa (b), rebite sem capa (c) e rebite incluído (d).

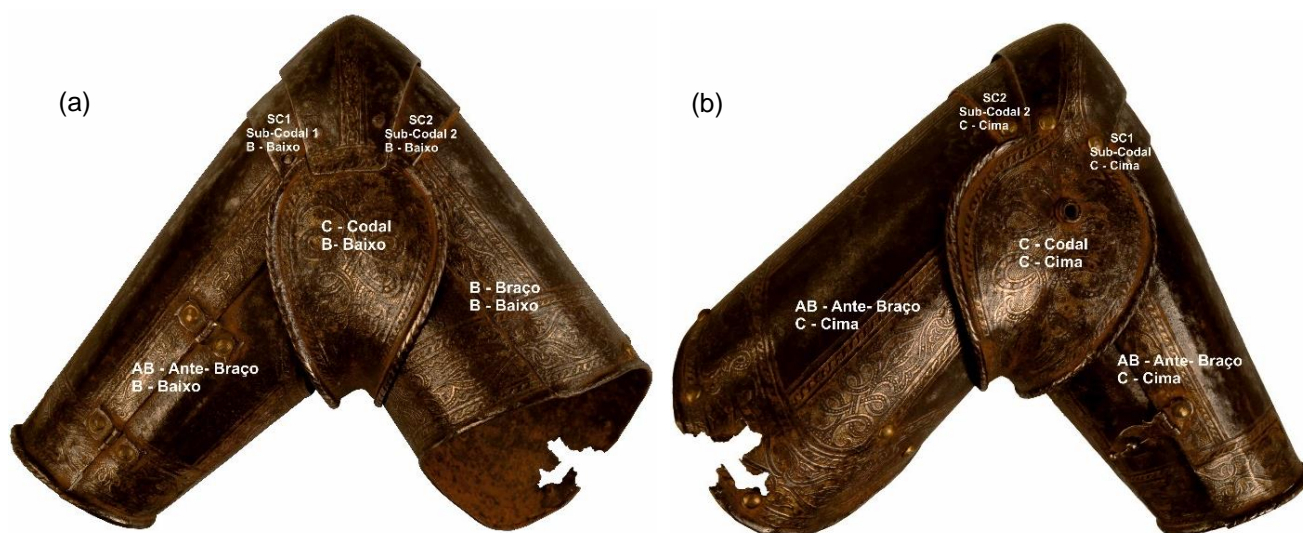


Fig. 3.1.4 – Mapeamento da estrutura do objecto: da parte inferior (baixo) (a) e parte superior (cima) (b)



Para facilitar a amostragem e designação ao longo deste trabalho, foi realizado um código de atribuição de zonas, nomeadamente (em exemplo):

BA\_SC1\_C

Em que BA corresponde a Braço de Armadura, SC1 corresponde a Sub-Codal 1 (a variar entre AB de Antebraço, B de Braço, SC1 de Sub-Codal 1, SC2 de Sub-Codal 2 e C de Codal) e C correspondente a Cima (a variar entre C de Cima e B de Baixo) (*Fig. 3.1.4*).

## 3.2 Radiografia Digital

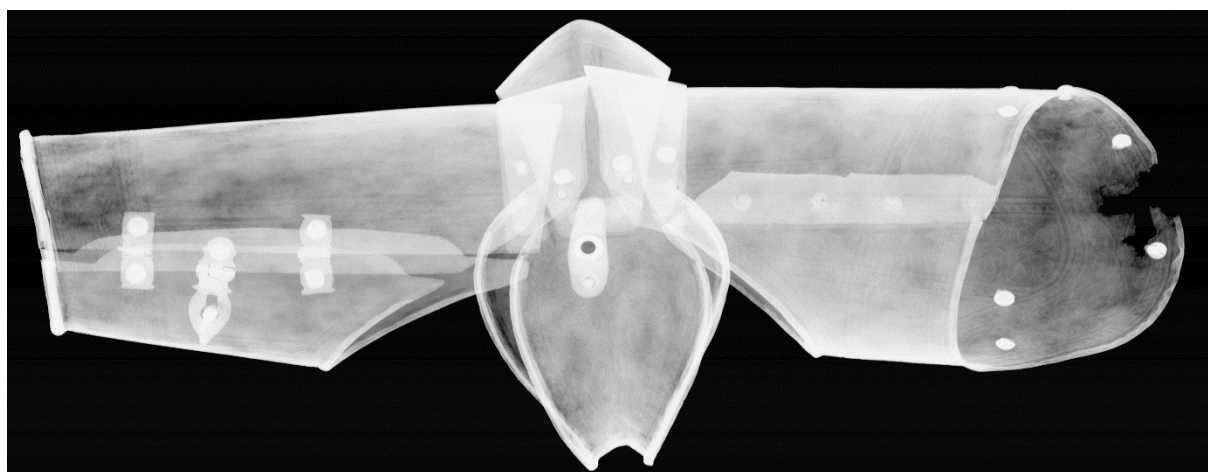


Fig. 3.2.1 – Radiografia Digital Geral. Condições: 80 Kv, 5 mA, 200 ms, invertida.

Através desta técnica foi possível distinguir todos os elementos constituintes do objecto, e principalmente distinguir elementos que não eram perceptíveis a olho nu (*Fig. 3.2.1*). Deste modo foi possível perceber a complexidade da técnica de construção do objecto e ainda identificar o seu estado de preservação.

O objecto encontra-se deste modo constituído por (*Fig. 3.1.4*):

a) **Antebraço:** Este é constituído por duas placas metálicas. Estas são fixas pela parte de baixo, por meio de duas dobradiças (*Fig. D.1.1 b em Anexo*), (fixas por sua vez por rebite) e um fecho (*Fig. D.1.1 c em Anexo*), (fixo por rebite) na parte de cima do objecto, de modo a que este seja aberto e fechado em torno do antebraço do usuário. A placa metálica inferior apresenta duas abas de ambos os lados (com aproximadamente 1cm de altura) que são inseridas pelo interior da placa metálica superior e por isso não são visíveis pelo exterior. É notável o uso de um fio metálico com cerca de 0.2mm (*Fig. D.1.1 e em Anexo*), inserido no interior do rebordo que se revira sobre este. Neste mesmo rebordo são identificáveis fissuras, possivelmente consequência do *stress* mecânico aquando da produção, uma em sentido perpendicular ao rebordo e outra na própria dobra do rebordo (*Fig. D.1.1 d em Anexo*).

b) **Sub-codais:** placas metálicas menores que servem de ligação entre elementos, de modo a tornar o cotovelo móvel. O sub-codal 1 liga-se por meio de dois rebites (de baixo e de cima) ao antebraço e por meio de outros dois (de baixo e de cima) ao codal e o seu movimento é feito por cima do antebraço e por baixo do codal. O sub-codal 2 liga-se, por sua vez, por meio de dois rebites (de

baixo e de cima) ao braço e por meio de outros dois (de baixo e de cima) ao codal e o seu movimento é feito por cima do braço e por baixo do codal (*Fig. 3.1.4*).

c) **Codal:** Elemento constituído por uma única placa metálica. É fechado na parte de baixo por meio de dois rebites inclusos. O seu acabamento, em ambos os lados e na parte da “gota”, é feito em rebordo com volume e à semelhança do antebraço apresentando um fio metálico com 0.2 mm de espessura no seu interior (*Fig. D.1.1 e em Anexo*).

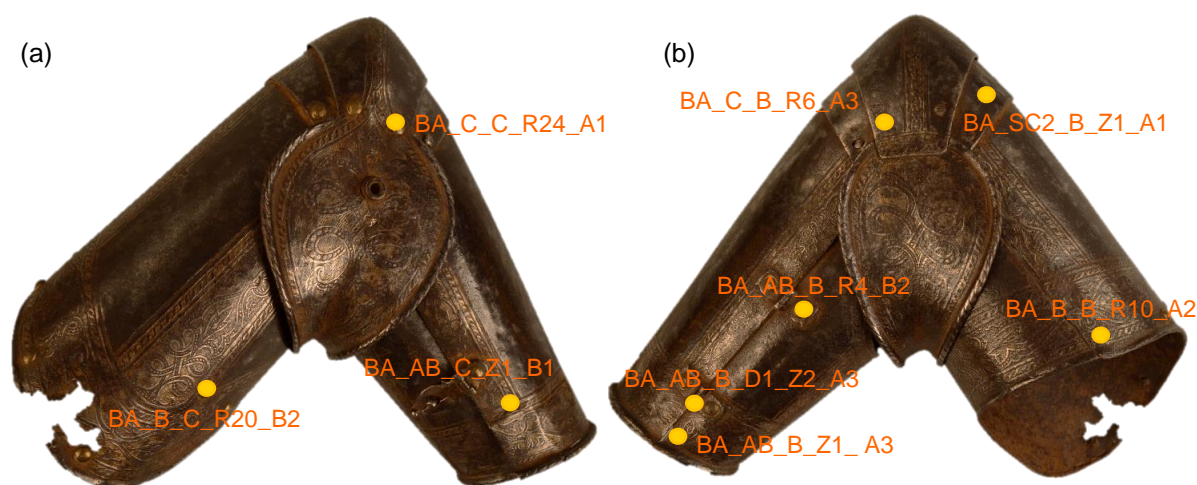
No lado superior é perceptível um elemento roscado, possivelmente para anexar elementos de adorno ou com função protectora à articulação, acompanhado por uma pequena placa interior que o segura ao codal por meio de dois rebites (*Fig. D.1.1 f em Anexo*). Relacionado com a chamada *guarnitura*, que consiste numa armadura com elementos intermutáveis.

d) **Braço:** Constituído por uma única placa metálica, é fechado por meio de quatro rebites inclusos na parte de baixo. (*Fig. D.1.1 g em Anexo*). O acabamento do rebordo ao contrário dos outros dois elementos principais é feito pela dobragem da própria placa metálica e apresenta uma zona de perda de material. São identificáveis 6 rebites no rebordo do mesmo sem função aparente.

O substrato metálico encontra-se de um modo geral heterogéneo, o que sugere um desgaste/ corrosão do objecto e zonas de trabalho mecânico (forja), sendo que pelo pouco contraste generalizado das imagens obtidas, pode-se afirmar que as placas metálicas constituintes do objecto são bastante finas. O padrão da decoração é pouco perceptível, o que sugere que esta não foi feita com muita profundidade (*Fig. D.1.1 h em Anexo*).

### 3.3 Micro-Espectroscopia por Fluorescência de Raio-X Dispersiva de Energias ( $\mu$ -EDXRF)

Através da técnica de  $\mu$ -EDXRF foi possível verificar a homogeneidade dos materiais empregues na construção deste objecto e dos seus diferentes elementos físicos, tendo-se obtido e analisado 343 pontos em várias zonas, ao longo de todo o objecto (*Fig. A1.1*) cujos resultados apresentam-se na tabela D2.1 em Anexo.



*Fig. 3.3.1 – Mapeamento de pontos de análise por  $\mu$ -EDXRF da parte superior (a) e parte inferior (b)*

A título exemplificativo, de seguida apresentam-se espectros representativos obtidos nas áreas assinaladas na figura Fig. 3.3.1:

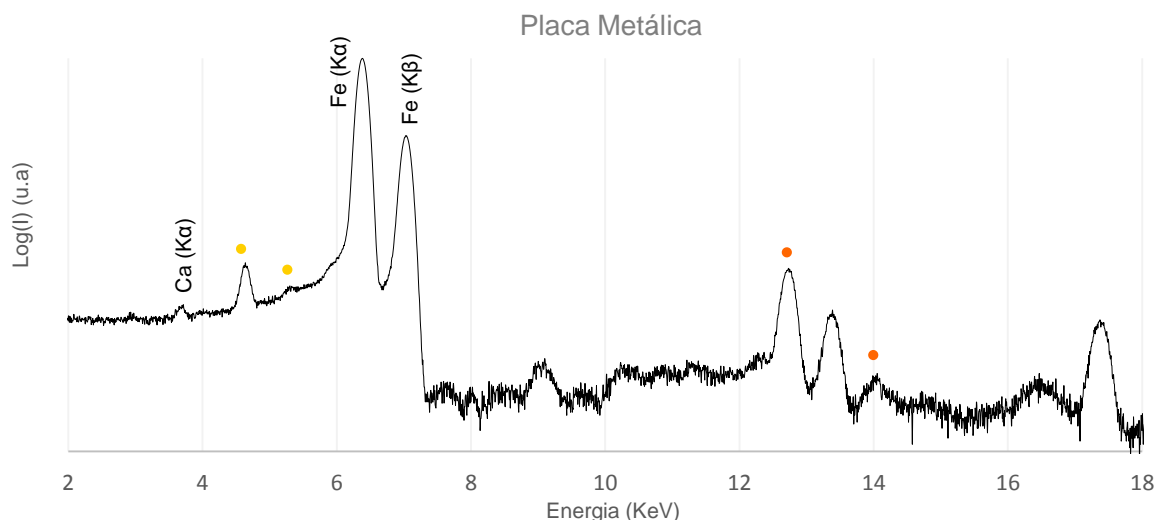


Fig. 3.3.2 – Espectro de  $\mu$ -EDXRF – análise pontual em zona de placa metálica (BA\_SC2\_B\_Z1\_A1); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro

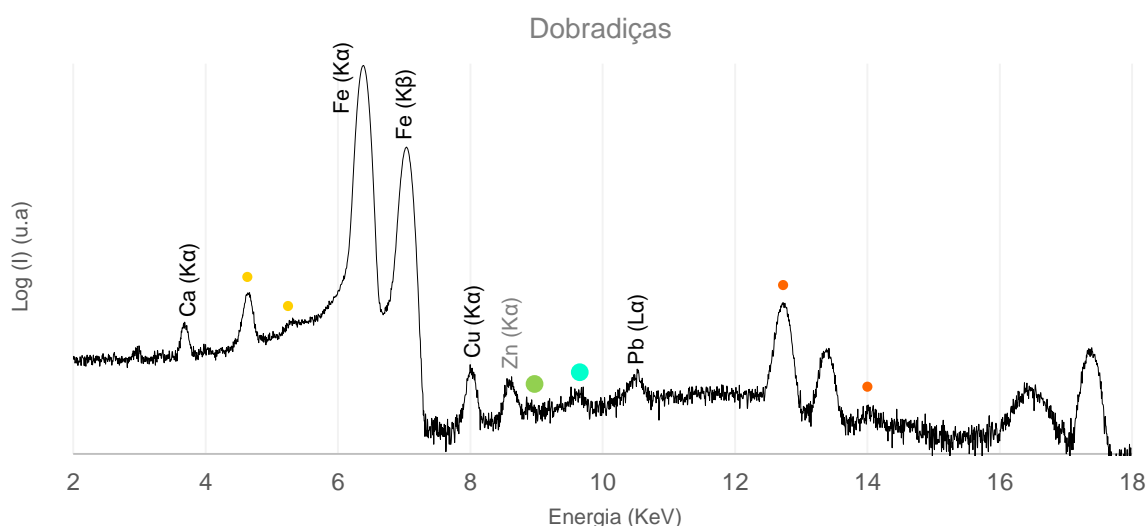


Fig. 3.3.3 – Espectro de  $\mu$ -EDXRF – análise pontual em zona de placa de dobradiça (BA\_AB\_B\_D1\_Z2\_A3) (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) pico Kβ(Cu), (●) pico Kβ(Zn)

As análises por  $\mu$ -EDXRF permitiram perceber que a placa metálica principal, ou substracto, de que é construído o objecto se trata de um elemento em ferro pela identificação de Kα (Fe) a 6.405 KeV e Kβ (Fe) a 7.059 KeV (Tab. D.2.1), neste caso um aço (note-se  $\epsilon_C < 13$ , daí não ser observável nestas análises) (Fig. 3.3.2).

Quanto a elementos acessórios, nomeadamente as dobradiças, as suas placas são constituídas novamente por aço. No entanto, pode-se observar a presença de outros elementos, nomeadamente, cobre (Kα(Cu) a 8.046 KeV e Kβ(Cu) a 8.904 KeV), zinco (Kα(Zn) a 8.637 KeV e Kβ(Zn) a 9.570 KeV) e chumbo (Lα(Pb) a 10.551 KeV) (Tab. D2.2), possivelmente justificável pela contaminação por transporte de partículas ou por parte de produtos de corrosão das capas dos rebites nelas anexadas (Fig. 3.3.3). Os rebites destas mesmas dobradiças são igualmente em elemento em ferro.

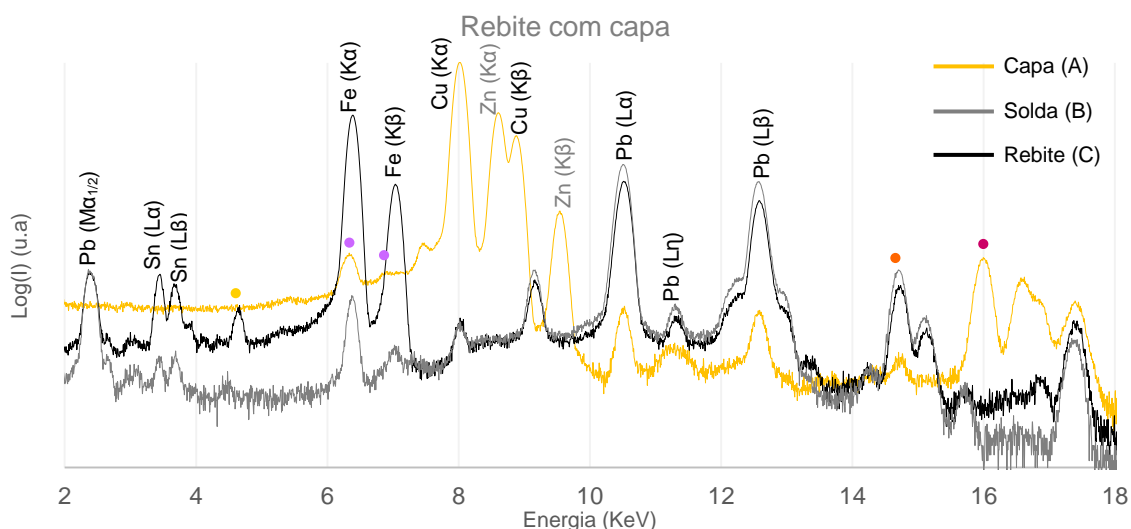


Fig. 3.3.4 – Espectros de  $\mu$ -EDXRF – análise pontual em zona de rebite em três zonas distintas: capa, solda e rebite. (BA\_AB\_B\_R4\_B2; BA\_C\_C\_R24\_A1 e BA\_B\_C\_R20\_B2, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos soma do Cu.

Uma vez que algumas das capas dos rebites já se encontravam danificadas, foi possível observar em estratigrafia (Fig. 3.3.5), nomeadamente amarelo dourado (capa), cinza-claro (solda) e cinza-escuro (rebite) observando de cima para baixo. Assim, teve-se em conta a análise de diferentes zonas dessa mesma estratigrafia de modo a se perceber o seu modo de construção.

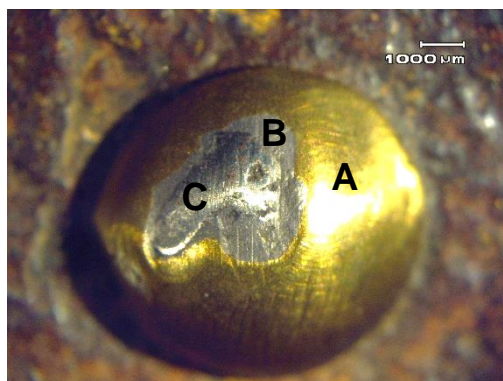


Fig. 3.3.5 – Esquema da estratigrafia observada; (A) - capa de liga de Cu-Zn (amarelo dourado), (B) – solda de liga de Sn-Pb (cinza-claro), (C) - Rebite em ferro (cinza-escuro)

Pelas análises pontuais (Fig. 3.3.4) foi possível perceber que a camada superior, ou seja a camada exterior da capa, de coloração amarela dourada (A), corresponde a uma capa de latão (liga Cu-Zu). A camada intermédia, ou seja a camada cinza claro (B), corresponde à presença de uma liga de estanho-chumbo (liga de Sn-Pb), possivelmente com a função de solda, uma vez que as capas sugerem ter sido aplicadas a quente (Fig. 3.4.3 b). Por fim, a camada mais interior, ou seja, a camada cinza escuro (C), pode já corresponder ao rebite em elemento de ferro utilizado, no entanto nestas análises é perceptível ainda a presença de Sn e Pb, que tudo indica derivar da camada descrita anteriormente (é de notar que estas análises dependem da profundidade do dano na superfície da capa) (Fig. 3.3.5).

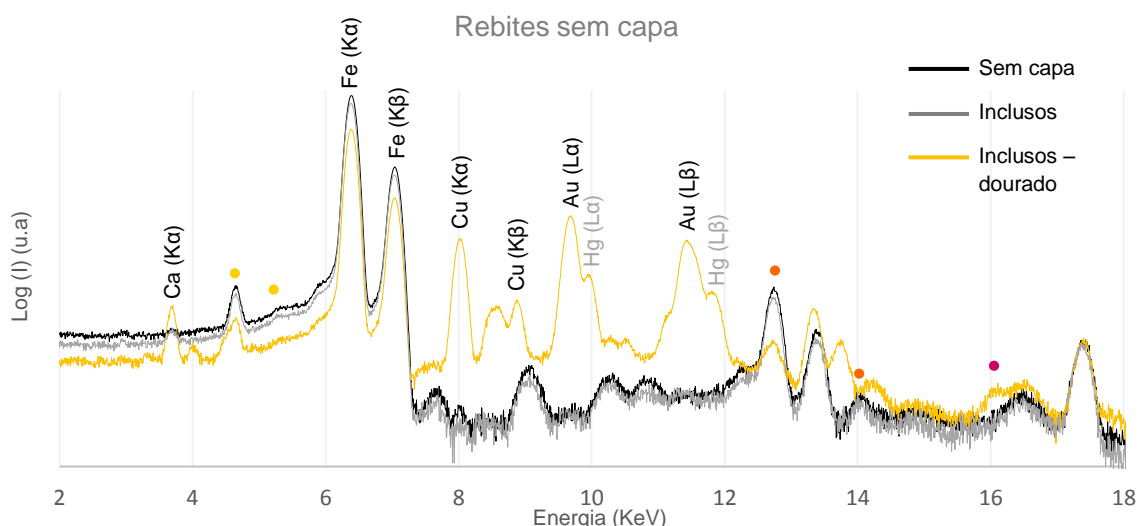


Fig. 3.3.6 – Espectros de  $\mu$ -EDXRF – análise pontual em zona de rebite sem capa e em zona de rebite incluso, por sua vez em duas zonas: cinza e dourado: (BA\_C\_B\_R6\_A3; BA\_B\_B\_R14\_A2 e BA\_AB\_C\_Z1\_B1, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos soma do Cu.

Quanto à análise pontual da superfície dos rebites sem capa, pode-se observar, como esperado, que estes são formados por um elemento em ferro (Fig. 3.3.6). Quanto às análises em zonas de rebites inclusos, estes mostram também ser constituídos por um elemento em ferro e as zonas douradas em redor, apresentam a presença de amálgama de ouro com cobre (liga de Au-Hg-Cu), o que suporta a decoração em baixo relevo, ou seja, que os locais de rebites inclusos acompanham a decoração da restante placa metálica (Fig. 3.3.6).

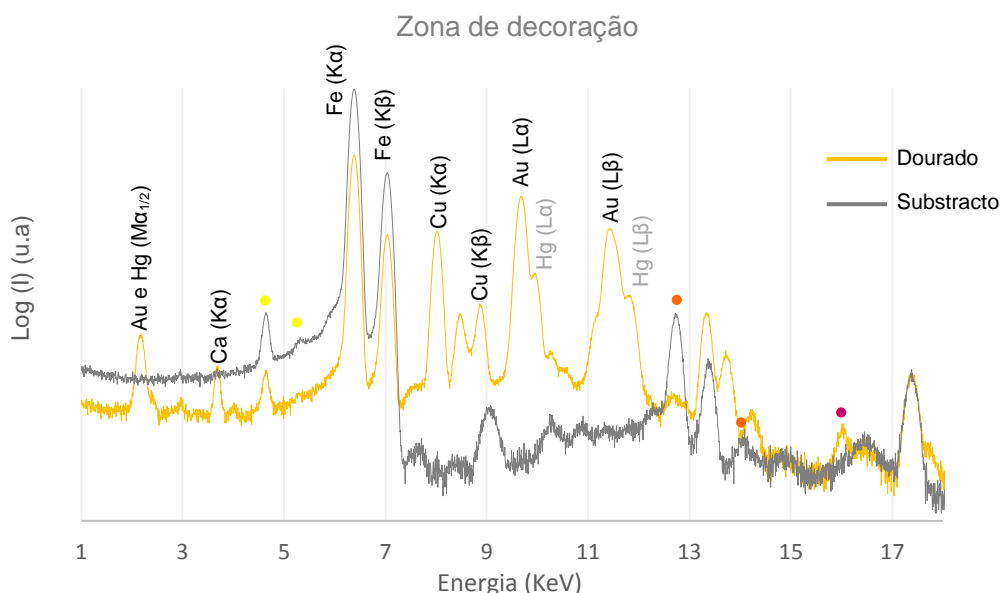


Fig. 3.3.7 – Espectros de  $\mu$ -EDXRF – análise pontual em zona de decoração, dourado e substracto (BA\_AB\_C\_Z1\_B1 e BA\_AB\_B\_Z1\_A3, respectivamente); (●) picos de escape do Fe, (●) picos de soma do ferro, (●) picos soma do Cu.

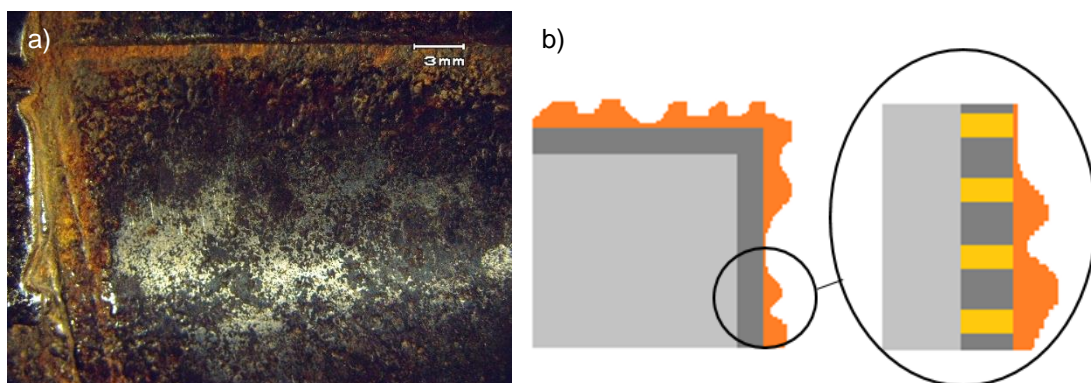
As zonas douradas consistem então na aplicação de uma amálgama de ouro com cobre (liga de Au-Hg-Cu), sobre o substracto metálico anteriormente analisado (zona de substracto (Fig. 3.3.2 e Fig. 3.3.7).



### 3.4 Microscopia Óptica (MO)

Com a observação da peça por microscopia óptica é possível observar de um modo mais rigoroso a irregularidade da superfície, que se deve à acção de uma corrosão significativamente generalizada (corrosão uniforme), mas apresentando em alguns locais uma corrosão mais acentuada (*Fig. 3.4.1 a*). A superfície do substrato apresenta duas cores distintas: cinza-claro brilhante (correspondente essencialmente ao substrato metálico inicial) e preto (essencialmente atribuído a uma camada rica em magnetite -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (RAMAN 1986), e ainda sobre esta, uma camada mais friável de produtos de corrosão alaranjados (provavelmente de lepidocrocite –  $\text{Y-FeOOH}$ ) que sugerem uma corrosão activa recente (RAMAN 1986), especialmente nos locais de união de componentes dissimilares que são propiciadores de uma corrosão mais rápida do componente menos nobre (corrosão galvânica localizada).

A existência de vastas regiões na superfície do objecto de coloração cinza-claro (com aparente brilho metálico), indicam uma acção de limpeza/intervenção recente do objecto, que conduziu à exposição, nessas regiões, do substrato metálico, por eliminação das camadas de alteração, em especial da camada alterada mais externa (camada de ferrugem).



*Fig. 3.4.1 – BA\_AB\_B\_Z3\_1 – Zona de metal com junção de placas (zona superior) e junção com a dobradiça 1 (zona esquerda) – pormenor de corrosão por picada, magnetite (a preto) e corrosão galvânica (a laranja) (a) e esquema de estratigrafia – corrosão do ferro em condições aeróbicas com atmosfera húmida (b)*

A magnetite (representado a cinza-escuro na *Fig. 3.4.1 b*) consiste assim num produto de corrosão formando uma camada mais ou menos contínua sobre o metal (ANTUNES 2003), formada por oxidação, de coloração preta (CRAWFORD 2008) a cinzenta.

Os produtos de cores vivas (alaranjados), normalmente indicam uma actividade recente de formação (CRAWFORD 2008), geralmente passando pela formação de  $\text{Y-FeOOH}$  (lepidocrocite – representado a laranja na *Fig. 3.4.1 b*), que se desenvolve em forma de um precipitado pulverulento e irregular. Com o tempo, essa lepidocrocite evolui para goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), sendo este um produto de corrosão menos colorido (cinzento-avermelhado a castanho-escuro).

É preciso ter em conta que os produtos de corrosão do ferro são caracteristicamente uma mistura de vários produtos de corrosão e que a sua formação é composta por uma complexa sequência de reacções (anódicas e catódicas), sendo o seu estudo uma matéria igualmente complexa (EVANS 1969)

(<sup>A</sup>MISAWA 1974) (<sup>B</sup>MISAWA 1974) (RAMAN 1986) (RAMAN 1989) (FARIA 1997) (NEFF 2006) (CRAWFORD 2008) (BOUCHAR 2013) (PINGITORE 2014).

A microscopia óptica possibilitou também a percepção dos limites decorados a ouro, uma vez que o filme já se encontrava em falta em certos locais ou encoberto com os produtos de corrosão do ferro, que se demonstraram coincidir com os limites executados através do padrão de decoração. (Fig 3.4.2 a). A decoração no metal é feita por baixo relevo, pelo método de ataque ácido (*etching*)<sup>3</sup> (Fig. 3.4.2 b).

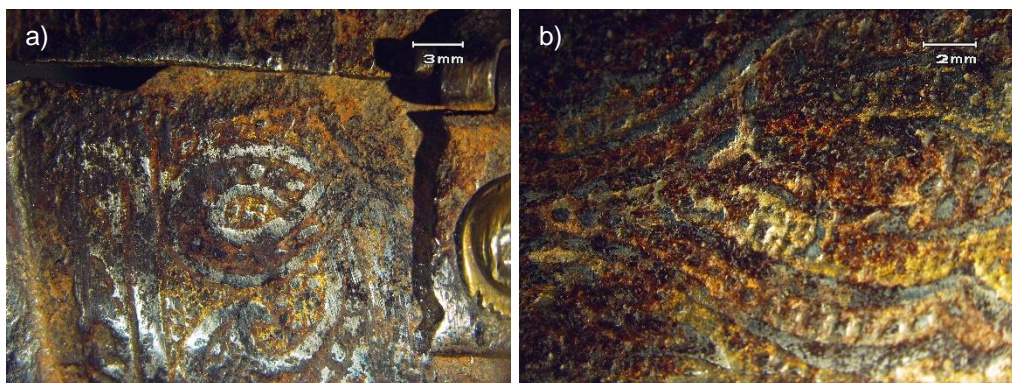


Fig. 3.4.2 – Pormenor: de zona de decoração, 3 mm (ampliação 7x) (a) e rebite incluso decorado, 2 mm (ampliação 10x) (b)

Toda a superfície encontra-se bastante riscada (Fig. 3.4.3 a), que pelo padrão indica o uso de produtos abrasivos possivelmente mais modernos que promoveu a remoção da camada de decoração e acabamento superficial. Também os rebites se encontram riscados, sendo que os danos na sua parte superior são mais intensos, retirando assim parte do material. (Fig. 3.4.3 b).

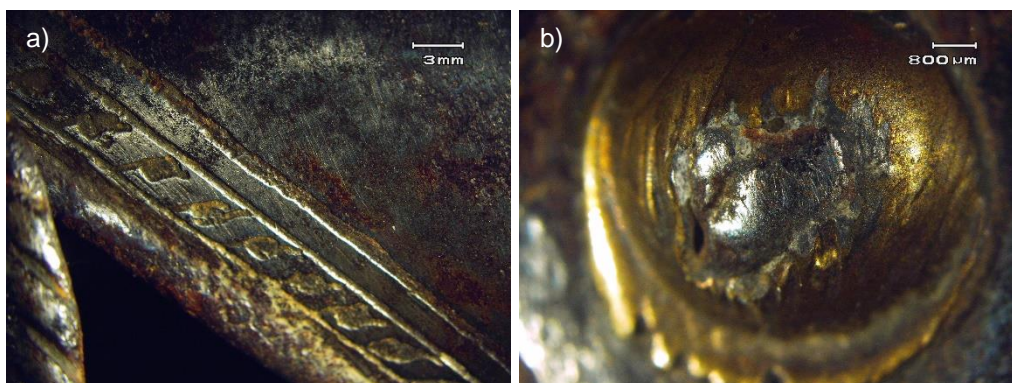


Fig. 3.4.3 - Detalhe de superfície riscada, 3 mm (ampliação 7x) (a) e detalhe de rebite danificado com estratigrafia evidente, 800μm (ampliação 20x) (b)

A análise metalográfica do substrato metálico por microscopia óptica permitiu identificar uma microestrutura ferrítico-perlítica, característica de um aço (liga de Fe-C) hipo-eutectóide recristalizado

<sup>3</sup> Etching – consiste num processo químico de contraste em que se realiza a decapagem em padrões decorativos (zonas preferenciais) do metal com recurso a um ácido (<sup>H</sup>BREIDING, 2000).

(estrutura de grão mais ou menos poligonal e regular) (Fig. 3.4.4). Esta estrutura recristalizada indica que o aço sofreu um ou mais ciclos de trabalho a quente (forja e/ou martelagem) e de calor (amaciamento por tratamento térmico de recristalização). Ao contrário de um ferro forjado, os aços forjados apresentam maiores teores de carbono, sendo este incorporado por difusão a alta temperatura ao longo de ciclos trabalho/calor, quando sujeito a atmosferas cementantes (redutoras).

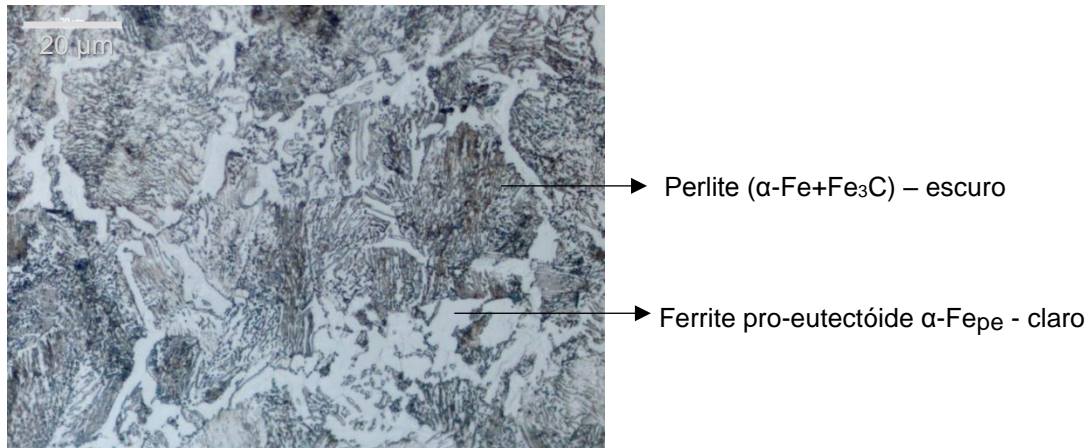


Fig. 3.4.4 – Microestrutura do substrato – Campo Claro, 100x.

Um aço é uma liga de Fe-C que apresenta <2,0wt.%C e onde predomina uma fase metálica, consistindo esta numa solução sólida de ferro com uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) a baixas temperaturas e designada por ferrite ou fase  $\alpha$ . A altas temperaturas esta estrutura evolui para uma estrutura cúbica de fases centradas (CFC), a austenite ou fase  $\gamma$ . Uma pequena fracção do carbono da liga encontra-se dissolvido intersticialmente na estrutura CCC (até um máximo de 0,022 wt.%). No estado recozido, o carbono em excesso encontra-se combinado com o ferro formando uma fase não metálica, concretamente um carboneto designado por cementite -  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Da combinação destas fases resulta como microconstituintes principais dos aços não ligados hipo-eutectóides, recozidos e arrefecidos em condições próximas do equilíbrio meta-estável, a ferrite pró-eutectóide e a perlite. (ASM. 1992)

Na microestrutura do substrato, revelada por ataque ácido, é possível distinguir dois microconstituintes (Fig. 3.4.4):

- **Ferrite pro-eutectóide** – consiste numa estrutura granular, formada antes da transformação eutectóide, nos limites de grau da austenite (fase de alta temperatura) durante o arrefecimento (ASM 2004).
- **Pearlite** – Produto da transformação eutectóide e que consiste numa mistura de duas fases com disposição lamelar, apresenta-se agregada em “colónias” e resulta da decomposição da austenite restante em arrefecimentos suficientemente lentos, por exemplo ao ar. As fases que constituem a perlite são a ferrite (fase  $\alpha$ ), e a cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Este microconstituente tem uma contribuição substancial na dureza do aço (BHADESHIA 2006). Assim, no caso em estudo pode afirmar-se que se trata de um aço duro, dada a quantidade relativa do mesmo, e de boa qualidade, tendo em conta o objectivo final de uma armadura.



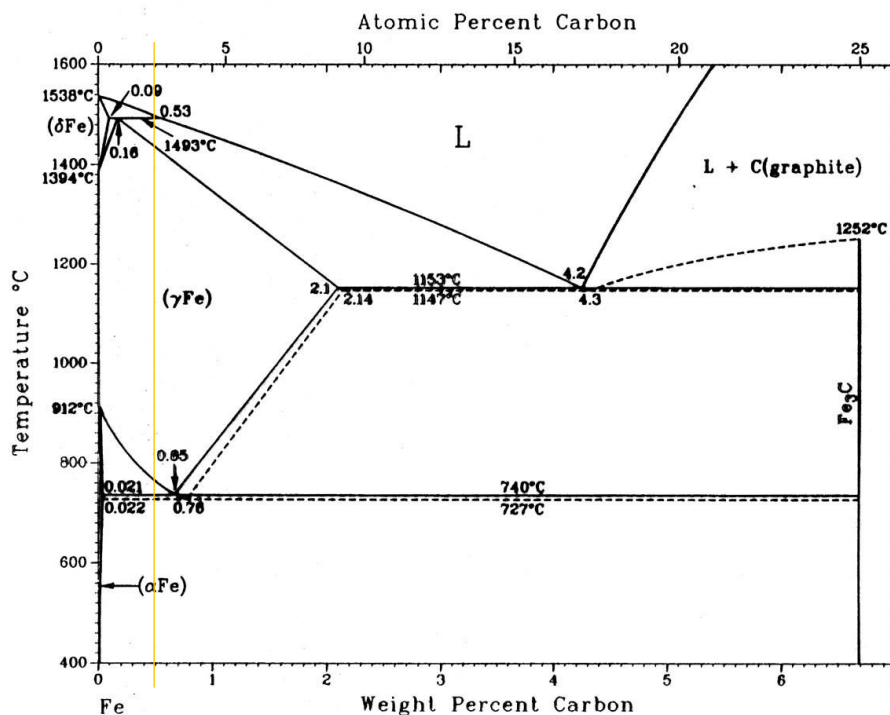


Fig. 3.4.5– Diagrama de fases Fe-C (ASM 1973)

De acordo com a microestrutura observada em que a fase pró-eutectóide identificada é a ferrite, pode-se afirmar, como anteriormente já referido, que estamos na presença de um aço hipo-eutectóide (BHADESHIA 2006). Comparando a microestrutura obtida com microestruturas de aços com teores de carbono definidos (ASM 1972), podemos estimar que o presente aço contém cerca de 0,5 %C, o que permite classificar este aço de subclasse médio a alto carbono (os aços de médio carbono apresentam teores de carbono no intervalo 0,2 a 0,5 wt.%C) (Fig. 3.4.5) (BRAMFITT 2002).

A zona próxima da superfície, correspondente à parte interior da peça (parte inferior da amostra), apresenta menos perlite. Esta observação sugere que esta se encontra mais descarborada (perda relativa de carbono) por ação de tratamentos térmicos efetuados em condições oxidantes. Note-se que a oxidação ao ar e a difusão do carbono para a superfície a alta temperatura, pode ser significativamente rápida, conduzindo ao desenvolvimento de uma camada descarborada nos aços. Este efeito não é tão notório na parte externa da amostra, tal poderá ser o resultado da zona amostrada representar uma região da superfície mais desbastada pelo ataque ácido.

### 3.5 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM - BSE e EDS)

Foi possível por SEM – BSE/EDS confirmar a estratigrafia do objecto, que consiste num filme de ouro (liga Au-Hg-Cu) incorporado na camada de produtos de corrosão de ferro sobre o substracto em aço (liga Fe-C) (ver Fig. 3.5.2 a) e (ver Fig. 3.5.3 b) e uma outra camada de produtos de corrosão na parte interior do objecto. As zonas de corrosão apresentam essencialmente oxigénio (O) e ferro (Fe) (elementos básicos nos produtos de corrosão do ferro), para além de impurezas e contaminações de silício (Si) e cálcio (Ca) (provenientes de areias ou outros depósitos, respectivamente) (ver Fig.D.3.6 em Anexo).

São identificáveis linhas de inclusões de escória ao longo do substrato (*Fig. 3.5.2 b*) cuja presença dá informação acerca da técnica de manufactura, neste caso que se trata de um aço forjado, sendo que a sua quantidade e distribuição depende da qualidade da forja (NEFF 2005) (CRAWFORD 2008). A sua presença é também característica na estrutura de aços antigos (que apresentam maior quantidade de inclusões comparativamente aos aços mais modernos) (NEFF 2005) e demonstra a direcionalidade do trabalho do metal (acção mecânica predominante perpendicular à linha de inclusão da escória (CRAWFORD 2008). Deste modo, é visível a heterogeneidade do metal e a sua composição pode revelar-se como uma assinatura da composição química do minério utilizado (LEROY 2011).

Tab. 3.5.1 – Resumo de elementos identificados em zonas de inclusão de escória por SEM-EDS (espectros 2-3 e 6-7). Ver anexo D.3.

|          | Ca | Fe | C | K | Mn | O | Na | Mg | Al | Si | P |
|----------|----|----|---|---|----|---|----|----|----|----|---|
| 01-BE-P2 |    | •  | • |   |    |   |    |    |    | •  |   |
| 01-BE-P3 |    | •  | • |   |    |   |    |    |    | •  |   |
| 02-BE-P1 |    | •  | • |   | •  | • |    | •  | •  |    |   |
| 02-BE-P2 | •  | •  |   | • | •  | • | •  | •  | •  | •  | • |

A composição das inclusões de escória em termos elementares, encontra-se representada na tabela acima (*Tab. 3.5.1*) e vai de encontro a elementos anteriormente identificados neste tipo de marcas (CRAWFORD 2008) (WILLIAMS 2003). Esta composição pode ser influenciada pela natureza do minério, do carvão utilizado na produção, pelo tipo e materiais constituintes do forno ou até aditivos (CRAWFORD 2008) (WILLIAMS 2003), em que: óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) poderiam derivar das cinzas do carvão; óxidos de ferro e manganês ( $\text{Mn}$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) poderiam ser adicionados como fluxos; a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é comum da composição de areias, e ainda da possível formação de silicato de ferro  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (*fayalite*) durante a redução do minério (CRAWFORD 2008) (WILLIAMS 2003).

É de notar que as duas inclusões 01 (pontos P2 e P3) (*Fig. 3.5.1 a*) (espectro 2 e 3 – anexo D.3) são menos profundas que as duas inclusões 02 (pontos P1 e P2) (*Fig. 3.5.1 b*) (espectro 6 e 7 – anexo D.3) e apresentam diferentes composições. Nas inclusões 01 observa-se a ausência de alguns elementos ( $\text{Mn}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Mg}$  e  $\text{Al}$ ). Esta ausência pode ser justificada pelo maior trabalho do substrato que levaria à expelição desses elementos, revelando o objectivo de obter uma menor quantidade de escória e consequentemente um material de melhor qualidade (WILLIAMS 2003).

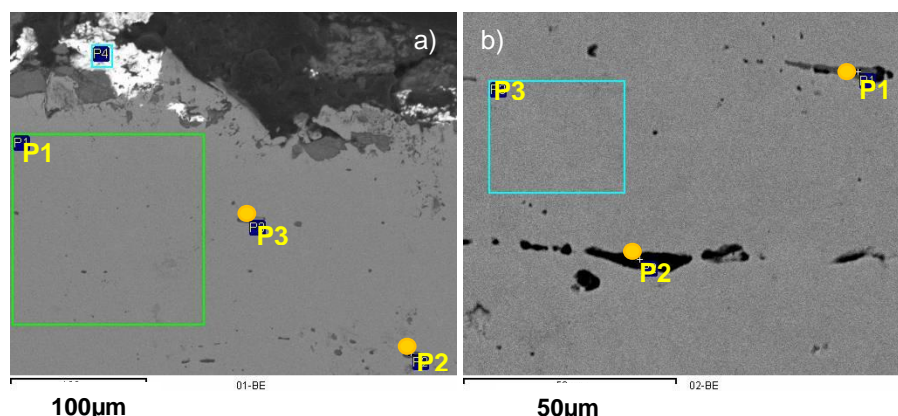


Fig. 3.5.1 – Imagens SEM: Referências análises EDS Zona 1- P1, P2, P3 e P4 (a), Referências análises EDS Zona 2- P1, P2 e P3 (b).

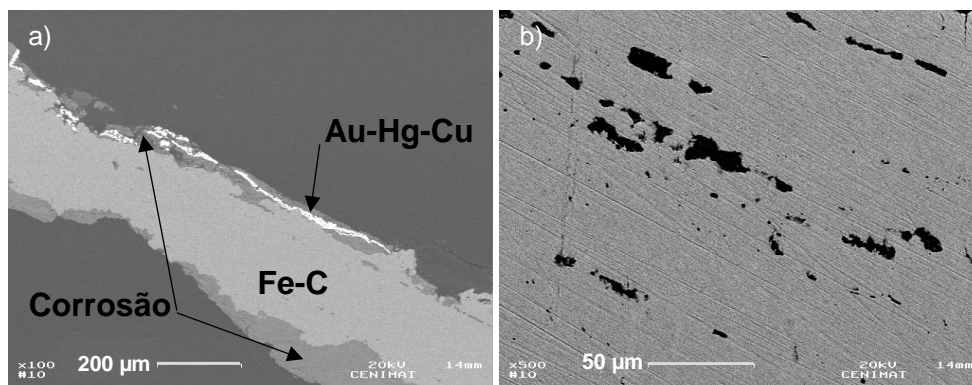


Fig. 3.5.2 – Imagens SEM (modo BSE): Estratigrafia, secção transversal, x100 (a) e Pormenor de inclusões de escória, x500. (b)

É possível observar o estado de preservação do filme de ouro bastante fino, que se encontra destacado do substrato, numa condição muito granulada, fragmentada e envolvido pelos produtos de corrosão do ferro (Fig. 3.5.3).

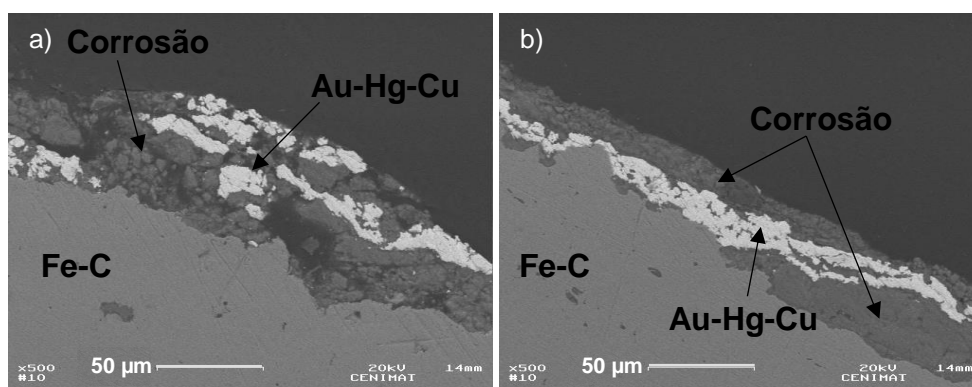


Fig. 3.5.3 – Imagens SEM (modo BSE), Pormenor: Condição do filme de ouro, x500 (a) localização do filme de ouro, x500. (b)

A espessura média da camada de ouro adquirida pela técnica de amálgama é de alguns micrómetros, entre 2 - 10µm, sendo mais espessa que por douramento por aplicação de folha de ouro (ANHEUSER 1997). Dado o estado actual do filme não é possível obter uma medida fidedigna, no entanto por medição num local aparentemente mais preservado e espesso, este apresenta cerca de 13 µm de espessura.

### 3.6 Emissão de Raio-X Induzida por Partículas (PIXE)

Com recurso ao micro-feixe interno (em câmara de vácuo), foi confirmada a estratigrafia anteriormente observada pela técnica de SEM-BSE, a qual indicava a existência de um filme de ouro sobre um substrato que consiste numa liga de Fe-C. No entanto, pela técnica de PIXE foi possível perceber a distribuição de Cu (cobre), anteriormente detectado nas análises de EDXRF nas áreas douradas, que se veio a revelar estar inserido de modo uniforme na matriz da amálgama de ouro (Fig. 3.6.1).

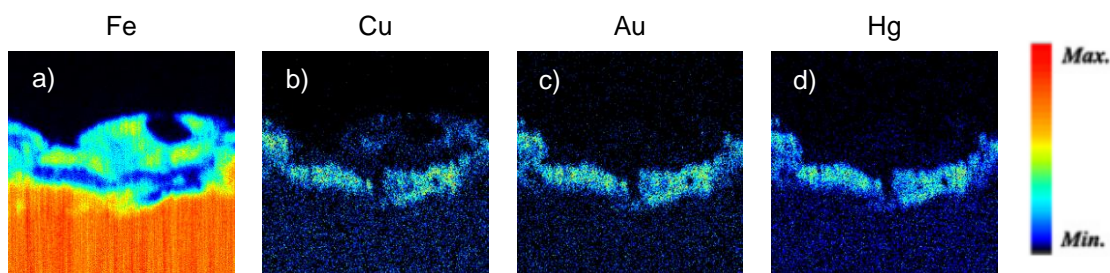


Fig. 3.6.1 – Imagens PIXE (264x264 $\mu\text{m}^2$ ) – Ampliação da área 988030; detecção do Fe (a); detecção do Cu (b), detecção do Au (c) e detecção do Hg (d).

Em termos percentuais, a amálgama de Au-Hg-Cu apresenta uma composição média de Au-79,7%, Hg-13,4% e Cu-6,9%, homogeneamente distribuídos, o que pode revelar que não houve um acobreamento primário para a aplicação do dourado (Fig. 3.5.2 a) (Fig. 3.6.1). A relação Au-Hg mostrou ser Au-85,6%, Hg-14,4%, em que a percentagem de Hg retida encontra-se dentro do intervalo espectável para esta técnica de douramento (8-25%) (ANHEUSER 1997).

Com o micro-feixe externo, em análise na superfície da peça, a composição média de Au-Hg-Cu revelou ser de Au-77,5%, Hg-11,7% e Cu-10,8%. É possível, neste caso, observar um acréscimo da percentagem de Cu relativamente à amostra analisada em secção transversal em feixe interno, o que pode dever-se à presença de produtos de oxidação do cobre que tenham migrado para a superfície. No entanto a relação de Au-Hg, nesta análise, mostrou ser de Au-86,9%, Hg-13,1% obtida anteriormente na secção da amostra analisada, o que em comparação com a relação de Au-Hg em feixe interno, não difere de modo considerável.

A presença de cobre na amálgama de ouro pode justificar-se pela utilização de ouro previamente ligado, ou seja, pela reutilização de peças de ouro, que foram fundidas e depois “amalgadas” com mercúrio, uma vez que se encontra em relativamente baixas percentagens para que fosse inserido de modo intencional e em relativamente altas percentagens para que se devesse à própria origem do ouro. No entanto é ainda de referenciar que poderia ser executado um acobreamento primário, de modo a facilitar a adesão da amálgama ao substrato em aço (é de lembrar que o cobre liga-se bem ao aço e à amálgama, mas a amálgama não se liga bem ao aço) (ANHEUSER 1999).

Neste caso de estudo, não é evidente uma área de difusão da amálgama de ouro no substrato (zona correspondente à interligação entre a amálgama de ouro e o substrato) como acontece no caso de cobres dourados (YNSA 2008), que neste caso pode variar entre 10  $\mu\text{m}$ , (ACORREGIDOR 2011), e 15  $\mu\text{m}$  (FIGUEIREDO 2010) de acordo com a relação que existe entre o aumento da temperatura e uma maior área de difusão.

Tendo em conta a alta sensibilidade desta técnica, é importante referir a presença de Ag (prata), com valores médios de 0,7% e 0,4% na amostra analisada em feixe interno e em feixe externo, respectivamente. Estas percentagens são relativamente baixas para que se possa discutir a sua proveniência, no entanto é mais provável que se deva à natureza do próprio ouro do que a uma inserção intencional.

Se tivermos em conta o diagrama de fases de Au-Hg, o Hg sublima a cerca de 400°C em que 21% ficaria retido, assim, neste caso, e de acordo com os dados obtidos, com uma retenção de cerca de

14% estima-se que a temperatura atingida tenha sido cerca de 600°C durante o processo de douramento (YNSA 2008).

### 3.7 Teste de Micro-dureza – Vickers (Hv)

A dureza de um aço aumenta com o aumento do teor de carbono na liga e ainda com os tratamentos termomecânicos envolvidos na sua finalização (aços temperados, ou seja, aços arrefecidos drasticamente, ou aços deformados a frio e não recozidos, adquirem durezas muito maiores) (WILLIAMS 2003).

Comparativamente com um aço ferrítico, uma microestrutura incluindo perlite torna o material mais duro, com valores que variam de 180 a 260 HV para 0,2%C e 0,6%C, respectivamente (WILLIAMS 2003), sendo que um aço de médio-alto carbono (0,5%C) pode apresentar valores entre 220 e 250 HV (WILLIAMS 1999).

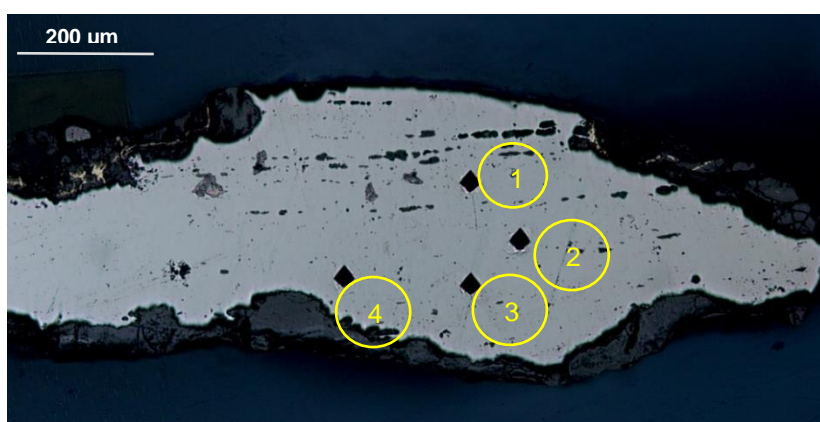


Fig. 3.7.1 – Mapeamento das medições de Vickers na secção transversal, campo claro, 10x.

Tab. 3.7.1 – Medições Teste de  $\mu$ -Dureza Vickers; Mapa em (Fig. 3.7.1)

|                      | Medição 1    | Medição 2 | Medição 3 | Medição 4 |
|----------------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| d1 ( $\mu\text{m}$ ) | 29,2         | 30,4      | 29,2      | 29,0      |
| d2 ( $\mu\text{m}$ ) | 30,9         | 32,3      | 31,2      | 31,7      |
| HV (HV 0.1)          | 205          | 189       | 203       | 202       |
| Valor médio HV       | <b>199.8</b> |           |           |           |
| $\sigma$             | 7,3          |           |           |           |

Neste caso, o substrato apresenta uma dureza média de 200 Hv0.1 (Tab. 3.7.1), aproximando-se assim de um aço médio carbono (0,5 wt.%C) (relacionando-se com a microestrutura anteriormente identificada - ver sub-capítulo 3.4) no estado recozido (amaciado após deformação por aquecimento), uma vez que se insere no intervalo de 180 a 260 Hv (WILLIAMS 2003).

Uma vez que se trata de uma armadura de parada, tais valores de HV obtidos sustentam a hipótese que esta também poderia ser utilizada em contexto bélico, dadas as características de um aço de boa qualidade.



O uso de técnicas de exame e análise complementares permitiu a caracterização estrutural e material do objecto de estudo, conseguindo-se obter informações acerca dos métodos e técnicas de produção, construção e ainda composição dos materiais utilizados.

A nível estrutural foi possível obter informação acerca da espessura das placas metálicas, da decoração, da forma e modo de construção e produção. Por radiografia digital identificaram-se os diferentes elementos físicos constituintes do objecto, mesmo os que não eram perceptíveis a olho nu numa primeira instância, tendo-se concluído que o objecto é constituído por 5 placas metálicas distintas, um total de 28 rebites (com capa, sem capa e outros inclusos), 2 dobradiças e 1 fecho. Pelo contraste de imagens de radiografia, constatou-se que as placas metálicas apresentavam uma baixa espessura, bem como que a decoração indicava ser feita por ataque ácido, dada a o pouco contraste e inexistência de marcas físicas interiores.

A nível elementar, por  $\mu$ -EDXRF foi possível determinar a composição dos diferentes elementos, nomeadamente que estávamos na presença de um substrato de elemento em ferro (Fe), corpos de rebites de elemento em ferro em que alguns eram acabados com solda de chumbo- estanho (liga Pb-Sn) com capa de latão (liga Cu-Zn), e zonas preferenciais com aplicação de decoração dourada por amálgama de ouro-cobre (liga Au-Hg-Cu). A detecção inesperada do cobre nesta amálgama, dado o modo de produção de amálgamas de ouro (espectavelmente uma liga Au-Hg), foi adicionalmente estudada por PIXE e SEM-BSE/EDS que permitiu perceber que este se encontraria distribuído uniformemente na matriz da amálgama de ouro, (Au-Hg-Cu), com percentagens de Au-79,7%, Hg-13,4% e Cu-6,9%. Esta quantidade de cobre pode ser provável pela reutilização de objectos de ouro, uma vez que se trata de uma percentagem relativamente baixa para ser introduzida de modo intencional e alta para ser proveniente do próprio minério. Tendo em conta a possibilidade anterior e a possibilidade de um acobreamento primário, é importante referir que para um melhor entendimento da origem da presença e o papel do cobre na amálgama, seria necessário o recurso a mais técnicas de exame e análise e em mais casos de estudo de objectos desta tipologia (de modo a se obter uma população), bem como a produção de provetes em trabalho experimental.

As análises microestruturais e observações por microscopia óptica em conjunto com as análises de SEM-EDS e o teste de  $\mu$ -dureza de Vickers, mostraram-se úteis na classificação do substrato, que se trata de um aço de boa qualidade (apresenta uma estrutura de razoável dureza e tenacidade) de alto-médio carbono (cerca de 0,5%C,) forjado, apresentando uma microestrutura hipo-eutectóide ferrítico-perlítica, num estado final recristalizado, que indica ter passado por ciclos de trabalho mecânico e aquecimento, suportado pela presença de inclusões de escória alongadas.

Deste modo, pelo método de construção, ou seja, pela utilização de três placas distintas na zona do cotovelo, pode-se afirmar que este braço pertence a uma armadura já evoluída do séc XVI (expoente da armadura), uma vez que se teve em atenção a mobilidade do usuário, bem como pelo uso de rebites na sua junção sem o apoio de outro elemento de ligação. A qualidade apresentada neste aço, as formas arredondadas e cuidadas e tendo em conta o modo de decoração, nomeadamente o ataque ácido (que

permitia um menor *stress* mecânico e diminuição de qualidade) e posterior douramento, indicam que esta se possa tratar de uma armadura de parada, no entanto com qualidade bélica. A presença de uma rosca na parte superior, pode ainda indicar que esta se trata de uma guarnitura (armadura que apresentaria peças intermutáveis).

O tipo de decoração em bandas ao longo de bordos, com motivos vegetalistas, executado com detalhe e pelo método de ataque ácido (em que se podia decorar mais a superfície, sem retirar qualidade) e a utilização de amálgama de ouro, indica que esta tenha pertencido a um usuário de prestígio e apresenta características de estilo Italiano, muito provavelmente do Norte de Itália, possivelmente Milão.

A sua atribuição a D. Sebastião, por Rainer Daehnhardt, através do padrão de decoração encontrado no retrato atribuído a Cristóvão de Morais é válida, tendo em conta a unicidade de uma tipologia de padrão para um detentor. Verifica-se na representação do retrato, a presença de nó duplo e pontas em folha apenas com a adição de nó celta, em comparação ao padrão de decoração do objecto em estudo. Deste modo, tal como referido por Rainer Daehnhardt, podemos estar na presença de uma primeira oferta a D. Sebastião por parte do Duque Emanuel Felisberto de Sabóia, seu primo, sendo a representada no retrato anteriormente referido uma segunda oferta, uma vez que este padrão seria característico do Duque de Sabóia. A hipótese de estarmos na presença de uma réplica, possivelmente pode ser descartada, dado o grau elevado na qualidade de execução deste objecto tendo em conta a escassez de estudos anteriores a nível de materiais.

Em termos do seu estado de preservação, a peça apresenta-se bastante oxidada, em que a camada de amálgama de ouro, por observações a microscopia óptica, se encontra intercalada na camada de oxidação e bastante destacada do substracto, fragmentada e já nalguns locais espectáveis, totalmente inexistente. Este é o maior problema existente neste objecto, uma vez que a informação da técnica de decoração tende a desaparecer. É necessário ter particular atenção a este fenómeno, pois tende a desenvolver-se, nomeadamente quando inserido em ambientes como aquele em que anteriormente se encontrava (Reserva do Museu Militar de Lisboa), com valores de  $T^a$  (máxima de 30°C e mínima de 12.5°C (*Anexo B*)) e HR (máxima de 84% e mínima de 41.5% (*ver Anexo B*), quando os valores de  $T^o$  devem se situar entre 15° a 20° e os de HR entre 35% e 55% para materiais metálicos.

Ao longo deste trabalho, foi possível perceber algumas lacunas no estudo de aços dourados, em particular o tipo de técnicas a utilizar de modo a manter a integridade do objecto, pelo que se fez o compromisso da tiragem de uma amostra numa zona já danificada. Assim, foi possível perceber o problema em si especificamente, dado que o estudo de metais dourados apresenta-se maioritariamente centrado em bronzes dourados, sem que haja termos de comparação para estes casos.

Deste modo, é importante desenvolver mais estudos de caracterização de aços dourados, para que se possa desenvolver metodologias de conservação mais adequadas a este tipo de materiais e objectos. Uma questão que se deve explorar é a interação entre a amálgama de ouro (Au-Hg-Cu) e do aço (Fe-C) de modo a compreender a sua aderência e consequente degradação, bem como a inserção do cobre e o seu papel.

## Bibliografia

---

- Alves, L.C., Breese, M.B.H., Alves, E., Paúl, A., Silva, M. R., Silva, M. F. and Soares, J. C. (2000). "Micron-scale analysis of SiC/SiCf composites using the new Lisbon nuclear microprobe". Em: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B 161-163, 334-338.
- Anheuser, K. Novembro (1997). "The practice and characterization of historic fire gilding techniques". Em The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. Archaeotechnology, 49, issue 11, pp 58-62.
- Anheuser, K. (1999). "Im Feuer vergoldet – Geschichte und Technik der Feuervergoldung und der Amalgamversilberung". Vol. 4. Estugarda: Theiss.
- Antunes, R. A., Costa, I. e Faria, D. L. A. (2003). "Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure". Em: Materials Research, Vol. 6, No. 3, pp. 403-408.
- ASM (1972ed). "Metals Handbook: Atlas of Microstructures of Industrial Alloys". American Society for Metals. Vol.7. Edição 8.
- ASM (1973). "Metals Handbook 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams". American Society for Metals International. Vol. 8.
- ASM. (1992). "ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams". American Society for Metals International: The Materials Information Company. Vol. 3.
- ASM. (2004). "ASM Handbook: Metallography and Microstructures 2004". American Society for Metals International: The Materials Information Company. Vol. 9.
- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R. e Wolff, H. (2006). "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis". Germany: Springer.
- Bhadeshia, H. K. D. H. e Honeycombe, R. W. K. ed. (2006). "Steels – Microstructure and Properties". 3ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier.
- Bouchar, M., Foy, E., Neff, D. e Dillmann, P. (2013). "The complex corrosion system of a medieval iron rebar from the Bourges' Cathedral. Characterization and reactivity studies". Em: Corrosion Science, 76, pp. 361–372.
- Bramfitt, B. L. & Benscoter, A. O. (2002). "Metallographer's Guide – Practices and Procedures for Irons and Steels". USA: ASM International. ISBN: 0-87170-748-9
- <sup>A</sup> Breiding, Dirk H. (2000). "Arms and Armor in Renaissance Europe". Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art.  
[http://www.metmuseum.org/toah/hd/rarm/hd\\_rarm.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/rarm/hd_rarm.htm) (Outubro 2002)
- <sup>B</sup> Breiding, Dirk H. (2000). "The Function of Armor in Medieval and Renaissance Europe". Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art.

[http://www.metmuseum.org/toah/hd/ufarm/hd\\_ufarm.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/ufarm/hd_ufarm.htm) (Outubro 2002)

<sup>C</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*Arms and Armor—Common Misconceptions and Frequently Asked Questions*”. Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/aams/hd\\_aams.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/aams/hd_aams.htm) (Outubro 2004)

<sup>D</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*Famous Makers and European Centers of Arms and Armor Production*”. Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/make/hd\\_make.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/make/hd_make.htm) (Outubro 2002)

<sup>E</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*Fashion in European Armor*”. Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/afas/hd\\_afas.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/afas/hd_afas.htm) (Outubro 2004)

<sup>F</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*Fashion in European Armor, 1500–1600*”. Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/afas16/hd\\_afas16.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/afas16/hd_afas16.htm) (Outubro 2004)

<sup>G</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*The Decoration of Arms and Armor*”. Em Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/decaa/hd\\_decaa.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/decaa/hd_decaa.htm) (Outubro 2003)

<sup>H</sup> Breiding, Dirk H. (2000). “*Techniques of Decoration on Arms and Armor*”. Em: Heilbrunn Timeline of Art History. New York: The Metropolitan Museum of Art. [http://www.metmuseum.org/toah/hd/dect/hd\\_dect.htm](http://www.metmuseum.org/toah/hd/dect/hd_dect.htm) (online Outubro 2003)

<sup>A</sup>Corregidor, V., Alves, L. C., Barradas, N. P., Reis, M. A., Marques, M. T. e Ribeiro, J. A. (2011). “*Characterization of Mercury gilding art objects by external proton beam*”. Em: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Elsevier, 269, pp. 3049–3053.

Corregidor, V., Oliveira, A.R., Rodrigues, P.A. e Alves, L.C. (2015). “*Paintings on copper by the Flemish artist Frans Francken II: PIXE characterization by external microbeam*”. Em: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. Elsevier, 348, pp. 291–295.

Crawford, J. B. (2008). “*Case Studies In The Determination Of The Original Surface Limits Of The Ferrous Armour Of The Order of St. John, Palace Armory, Malta*”. M. Cons. Thesis, University of Malta.

Evans, U. R. (1969). “*Mechanism of Rusting - Lecture to the Annual General Meeting of C.A.P.A., March 28, 1969*”. Em: Corrosion Science, Vol. 9, pp. 813-821.

Faria, D. L. A., Silva, S. V. e Oliveira, M. T. (1997). “*Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides*”. Em: Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 28, pp. 873-878.

Figueiredo, E., Silva, R. J. C., Araújo, M. F. e Senna-Martinez, J. C. (2010). “*Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques*”. Em: Microchimica Acta – Springer. 168, pp. 283-291.

Geels, K., Fowler, D. B., Koop, W. and Rückert, M. (2006). *"Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing"*. USA: ASTM International. ISBN 978-0-8031-4265-7

Guerra, M. F. (2008). *"An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of x-ray based techniques"*. Em: X-Ray Spectrometry 37, pp. 317-327.

Goddy, José-A., Pyhrr, S. W. (1998). *"Heroic Armor of the Italian Renaissance Filippo Negroli and his Contemporaries"*. New York: The Metropolitan Museum of Art.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Roming, A. D. Jr., Lyman, C. E., Fiori, C. & Lifshin, E. (ed. 1992). *"Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists"*. 2ª ed. New York and London: Plenum Press.

Hopman, T. L., Nejedly, Z., Maxwell, J. A. and Campbell, J. L. (2002). *"Extension of gupix to 2H, 3He and 4He excitation"*. Em: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. B 189, 138–142.

Johansson, S. A. E., Campbell, J. L. and Malmquist, K. G. (1995). *"Particule – Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)"*. New York: John Wiley & Sons, Inc. Chemical Analysis, vol. 133.

Lang, J., Middleton, A. (2005). *"Radiography of Cultural Material"*. Elsevier. 2ª Edição.

Leroy, S., Simon, R., Bertrand, L., Williams, A., Foya, E. e Dillmann, Ph. (2011). *"First examination of slag inclusions in medieval armours by confocal SR- $\mu$ -XRF and LA-ICP-MS"* Em: J. Anal. At. Spectrom, 26, pp. 1078.

Mantler, M., Schreiner, M. (2000). *"X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology"*. Em X-Ray Spectrometry 29, pp.3-17.

<sup>A</sup> Misawa, T., K., Hashimoto, K. e Shimodaira, S. (1974). (*The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*). Em: Corrosion Science, Vol. 14, pp. 131-149.

<sup>B</sup> Misawa, T., Asami, K., Hashimoto, K. e Shimodaira, S. (1974). *"The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel"*. Em: Corrosion Science, Vol. 14, pp. 279-289.

Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L. e Beranger, G. (2005). *"Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterization artefacts system"*. Em: Corrosion Science 47, pp 515–535.

Neff, D., Bellot-Gurlet, L. e Beranger, G., Dillmann, P., Reguer, S. e Legrand, L. (2006). *"Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study"*. Em: J. Raman Spectrosc. 37, pp. 1228–1237.

Oatley, C.W., Nixon, W.C., Pease, R. F. W. (1966) *"Scanning Electron Microscopy"*. Em: Advances in Electronics and Electron Physics, vol. 21, pp 181-247.

Perea, A., P.C. Gutiérrez-Neira, A. Climent-Font, P. Fernández-Esquível, S. Rovira-Llorens, J.L. Ruvalcaba-Sil, A. Verde, and A. Zucchiatti (2013). *"Pre-hispanic goldwork technology. The Quimbaya Treasure, Colombia"*. Em: Journal of Archaeological Science 40, pp. 2326 -2334.

- Pingitore, G., Cerchiara, T., Chidichimo, G., Castriota, M., Gattuso, C. e Marino, D. (2014). “*Structural characterization of corrosion product layers on archaeological iron artifacts from Vigna Nuova, Crotone (Italy)*”. Em: Journal of Cultural Heritage, vol.16, 3, pp. 372-376.
- Raman, A., Razvan, A., Kuban, B., Clement, K. A. e Graves, W. E. (1986). “*Characteristics of the Rust from Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans*”. Em: CORROSION. Vol.42, No.8, pp. 447-455.
- Raman, A., Nasrazadani, S. e Sharma, L. (1989). “*Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests*”. Em: Metallography, 22, pp. 79-96.
- Scott, D. A. (1991). “*Metallography and Microstructure in Ancient and Historic Metals*”. Ed. by I. Averkieff. The Getty Conservation Institute; The J. Paul Getty Museum in association with Archetype Books. ISBN: 0-89236-195-6
- Smith, C. S. (1990). “*The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio – The Classic Sixteenth-Century Treatise on Metals and Metallurgy*”. Nova Iorque: DOVER PUBLICATIONS, INC. ISBN 0-486-26134-4
- Stone, G. C. (ed 1999). “*A Glossary of the Construction, Decoration and Use of Arms and Armor in all Countries and in all Times*”. New York: Dover Publications. ISBN: 0-486-40726-8.
- Williams, A. R. 1999. “*The Steel of Negrol*”. New York: Metropolitan Museum Journal, 34.
- Williams, A. (2003). “*The Knight And The Blast Furnace: A History of the Metallurgy of Armour in the Middle Ages & the Early Modern Period*”. Leiden, Boston: Brill.
- Wilkinson-Latham, R. (1981). “*Phaidon Guide to Antique Weapons and Armor*”. Oxford: Phaidon Press. ISBN: 0-71482173X.
- Ynsa, M. D., Chamón, J., Gutiérrez, P. C., Gomez-Morilla, I., Enguita, O., Pardo, A. I., Arroyo, M., Barrio, J., Ferretti, M. e Climent-Font, A. (2008). “*Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with SEM images*”. Em: Applied Physics A – Materials Science & Processing. 92, pp. 235-241.



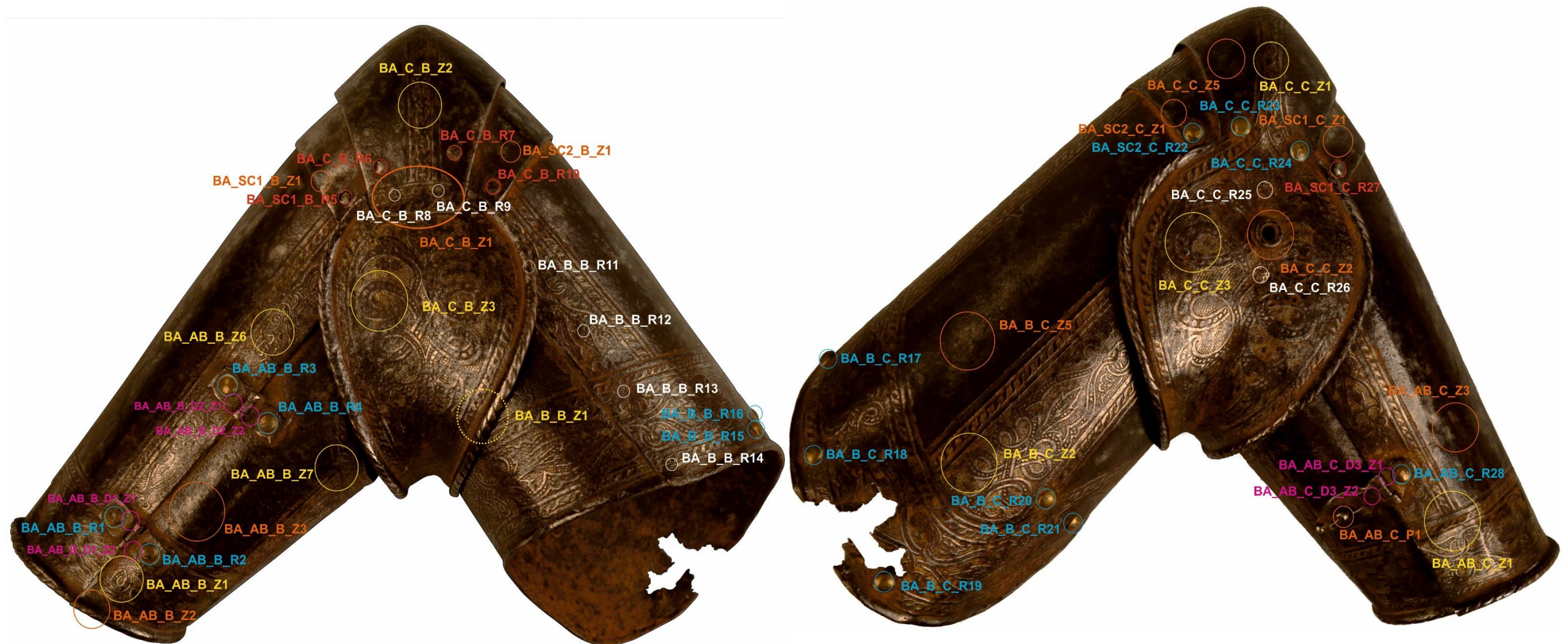


Fig. A1.1 – Mapeamento das zonas de análise pontual por  $\mu$ -EDXRF

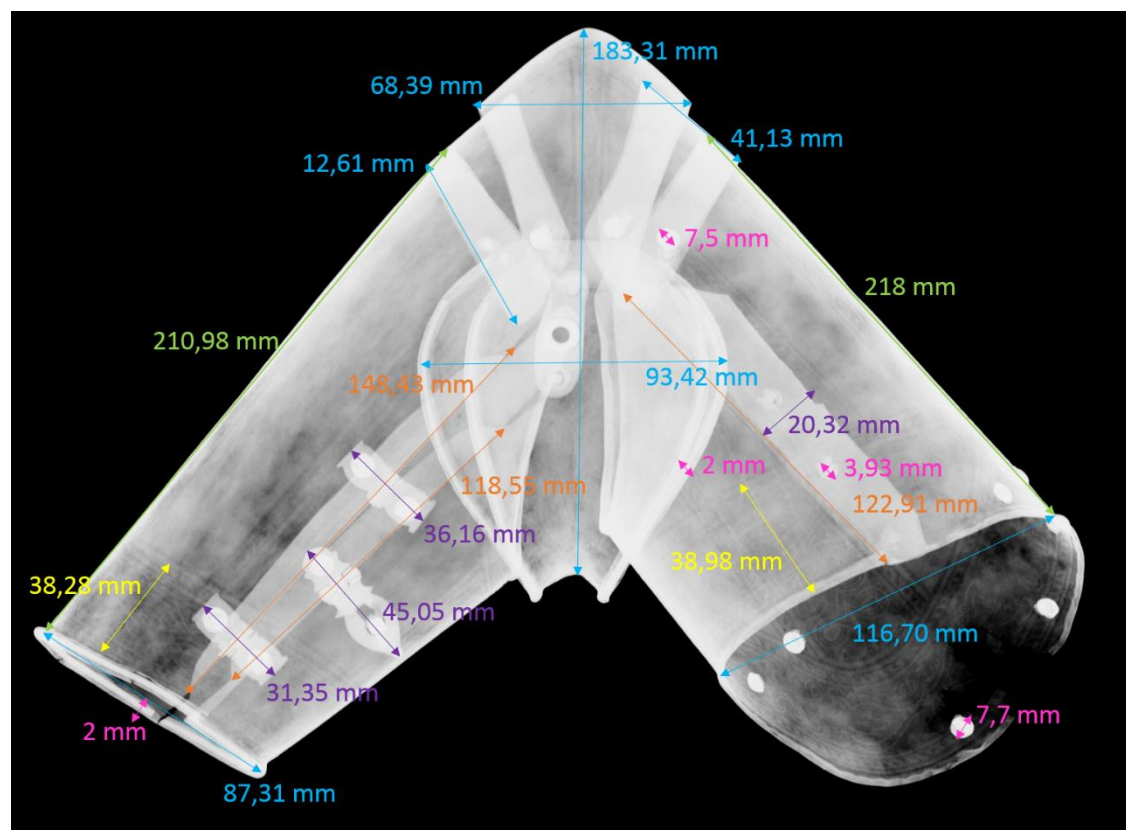


Fig. A2.1 – Mapeamento de medições



## Condições Ambientais

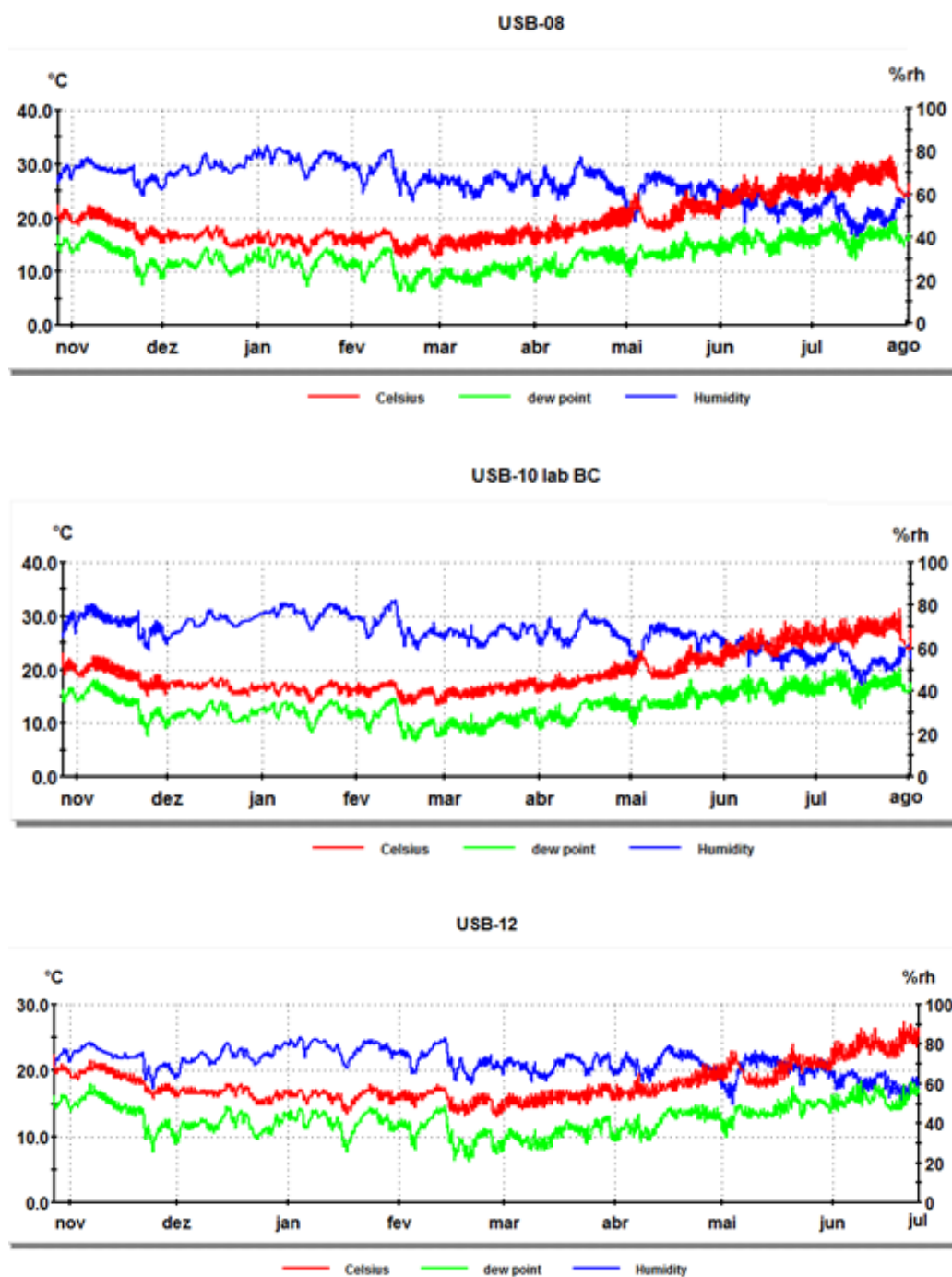


Fig. B.1 – Dados recolhidos por dataloggers colocados na Reserva do Museu Militar de Lisboa de 27 de Outubro de 2015 a Agosto de 2016



## Equipamentos e Condições

---

### C.1 Fotografia Documental

Todo o registo fotográfico foi realizado com uma máquina fotográfica Nikon D5100 com uma objectiva 18-55 mm e dois focos de luz a 45°, quer de modo geral, quer em pormenor.

### C.2 Radiografia Digital

A radiografia digital foi realizada com o equipamento *Digital X-Ray System ArtXRay* acoplado com uma câmara *SEZ T3-800* e com um gerador *Y.MBS/160-F01*, com um potencial constante de 80kV, 5mA e 200ms nas obtenções finais que se mostrou o mais indicado, sendo que se chegou a estes valores por tentativa-erro, de modo a obter o melhor contraste.

### C.3 $\mu$ - EDXRF

As análises foram realizadas a nível qualitativo e *in situ* com a utilização de um espectrómetro ArTAX Pro da Bruker (Alemanha) instalado no DCR-FCT/UNL. Este espectrómetro encontra-se equipado com um ampola de molibdénio, com potencial máximo de 50kV, intensidade máxima de corrente de 1mA e potência máxima de 30 Watt. O feixe tem um diâmetro de cerca de 70 $\mu$ m. O detector é um semiconductor de silício XFlash 3001® com uma resolução de 160 eV a 5.9 keV. Este equipamento detecta elementos de número atómico  $\geq 13$  (Al).

Deste modo as condições de análise foram: potencial de 40kV, intensidade de feixe de excitação de 600  $\mu$ A e tempo de acumulação de 100s em atmosfera de ar, sendo que foram realizadas 3 análises em cada área de interesse, contabilizando-se num total, cerca de 343 espectros. Em termos de análise de resultados, foram considerados os três pontos de análise em cada área e escolhido um ponto representativo, posteriormente cada ponto de cada área foi comparado com pontos de áreas semelhantes e finalmente considerado um representativo de cada área semelhante, de modo a se perceber a homogeneidade dos materiais empregues neste objecto. (ver Anexo A2)

### C.4 Microscopia Óptica

A observação por MO foi realizada em duas fases distintas, uma primária para uma melhor inspecção visual da superfície da peça, com um estereomicroscópio com suporte SZ-STU2, lente *Olympus SZX12* acoplada com câmara *Olympus DP12* e sistema de iluminação externa por fibra óptica *Olympus Highlight 3100*, instalado no laboratório de metais do DCR. Posteriormente, para observação estratigráfica e microestrutural e após preparação metalográfica, foi utilizado um microscópio Leica DMI 5000M com câmara Leica DFC 295 instalado no CENIMAT/ I3N-FCT/UNL.

## C.5 Preparação da Amostra

A amostra foi retirada com o auxílio de um disco de corte diamantado, sendo posteriormente dividida em duas por meio de uma serra para metal 5/00. Para a montagem em resina, foi utilizado o sistema de Technovit 2000 LC foto-polimerizável da Kulzer® (resina de um só componente à base de metacrilatos polifuncionais), sendo a amostra fixa com pasta de fixação, embebida em resina para testes metalográficos e acabada com filme de verniz. Posteriormente a resina foi polimerizada com luz azul no acessório Technotray CU da Kulzer®. Após cura, a amostra foi polida com lixas de carboneto de silício (Silicon Carbide Grinding Paper da Buehler-Met), de granulometrias FEPA P600 e P1200. (SCOTT 1991)

## C.6 SEM – BSE e EDS

A amostra em secção transversal foi observada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) em imagens adquiridas por electrões retro-difundidos (BSE) e analisada por espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS-SEM). Deste modo, foi utilizado um microscópio electrónico de varrimento convencional ZEISS DSM 962 munido com um detector de electrões retro difundidos (BSE) e um espectrómetro de dispersão de energias de raios-X (EDS) da Oxford Instruments, modelo INCA X-act com uma janela ultrafina (sensível a elementos de número atómico superior a 5), instalado no CENIMAT/I3N.

Para a observação em SEM a superfície da amostra foi dourada (revestida a Au) por pulverização catódica utilizando o equipamento Agar Sputter Coater e uma fita de carbono de modo a assegurar a partir da superfície um percurso condutor para o escoamento dos electrões (GOLDSTEIN 1992). Note-se que o fino douramento (nanométrico) dado ser uniforme em toda a secção transversal não deverá perturbar a interpretação das análises realizadas.

A análise elementar foi realizada pontualmente em diversas zonas do substracto (matriz metálica e inclusões), zona de filme de ouro e zonas de alteração (corrosão). Tendo sido utilizada uma tensão de aceleração de 20 KV e uma distância de trabalho (distância objecto/objectiva) de 25,0 mm.

## C.7 PIXE

As medidas de PIXE foram realizadas usando a microsonda nuclear de varrimento do CTN/IST, em Portugal (ALVES 2000) que torna possível obter não só a quantificação dos elementos em estudo mas também mapas da sua distribuição espacial (imagens 2D).

O sistema experimental utilizado permite a análise em câmara de vazio (micro-feixe interno) ou fora (feixe externo), consoante se pretenda a análise de objectos com pequenas ou alargadas dimensões, respectivamente. Deste modo, foi possível realizar a medida na peça usando o sistema experimental de micro-feixe externo e analisar a amostra em secção transversal, de uma zona de douramento, previamente estudada com SEM, com micro-feixe em condições de vácuo, permitindo nestas condições relacionar a distribuição elementar com a estratigrafia apresentada.

Em condições de feixe externo, o feixe de protões, com uma energia de 2 MeV, produzido por um acelerador Van de Graaff é extraído da câmara de vácuo através de uma janela de saída Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com

100 nm de espessura. A uma distância de 3 mm é colocado o objecto a caracterizar. A esta distância, a energia final do feixe é de 1940 keV e incide perpendicularmente à superfície da amostra. Os raios-X emitidos são detectados por um detector de raios-X (Si Bruker SDD) com uma área activa de 30 mm<sup>2</sup>, colocado a 2.8 cm da amostra com um ângulo de 45° em relação à direcção do feixe. Um filtro de Mylar com 50 µm de espessura foi usado à entrada do detector. O feixe de prótons (com dimensões de 60x70 µm<sup>2</sup> e uma corrente de 500 pA aprox.) pode analisar a superfície em estudo com dimensão máxima de 800x800 µm<sup>2</sup> (CORREGIDOR 2015). Mais informação técnica detalhada em (CORREGIDOR 2011). Os espectros de raios-X foram analisados com o software GUPIXWIN (HOPMAN 2002). As condições experimentais usadas em câmara de vácuo (modo de feixe interno) são similares às descritas anteriormente, embora o feixe tem melhor resolução espacial (3x4 µm<sup>2</sup> em vez de 60x70 µm<sup>2</sup>), e dimensão máxima de varrimento de feixe de 2600x2600 µm<sup>2</sup>.

## C.8 Metalografia

A secção transversal anteriormente montada foi novamente preparada para caracterização microestrutural. Para o efeito, esta foi polida sobre um disco de feltro, lubrificado com uma solução aquosa de Teppol a 10%, sobre um dispositivo giratório (polideira rotativa da Presi Minitech 333), utilizando como abrasivo final uma pasta de diamante de ¼ µm de granulometria. Para este polimento a amostra foi suportada manualmente, sem muita pressão, e com observações intervaladas à lupa. Em cada intervalo a amostra foi rodada (a 90° para retirar alguma da direccionalidade do polimento), e regularmente lavada com água, e seca com etanol a 10% e um jacto de ar frio. (SCOTT 1991)

O ataque químico para a contrastação microestrutural, de modo a se poder identificar a microestrutura da amostra, foi realizado com Nital<sup>4</sup> (SCOTT 1991) a 10% seguido de secagem da mesma pelo processo anteriormente referido. A amostra foi observada por meio de microscopia óptica, após contraste, no CENIMAT / I3N-FCT/UNL.

## C.9 Teste de Microdureza - Vickers (Hv)

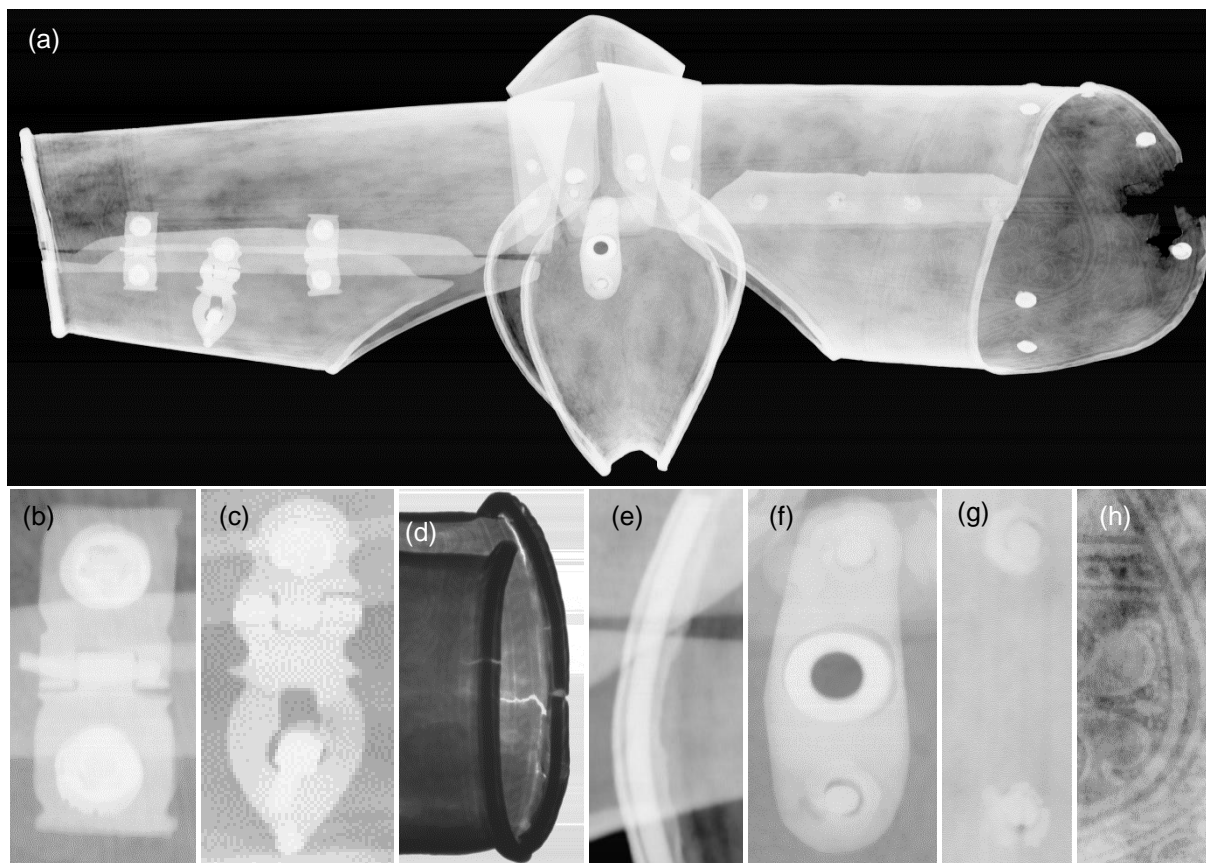
As medidas de micro durezas pelo método de Vickers foram realizadas, utilizando um microdurómetro Zwick Roell ZHµ Indentec com uma carga de 100g (Hv 0.1) para um tempo de aplicação de carga de 10s. As medições foram efectuadas em quatro pontos do substracto da secção transversal da amostra preparada.

---

<sup>4</sup> Nital – solução aquosa de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) em etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)

## Apresentação de Resultados

### D.1 – Radiografia Digital



*Fig. D.1.1 - Condições: 80 Kv, 5 mA, 200 ms: Radiografia Digital Geral, invertida (a); Pormenores: de dobradiça (b); do fecho (c); de fissuras, variação (d); de arame interior de bordo (e); de elemento roscado (f); de 2 rebites inclusos (g); Contraste de decoração (h).*

## D.2 – EDXRF

| Dobradiças         | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Zona de placa      | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_D1_Z1_A2   |           |    |    |    |    |    |    | ?  |
| BA_AB_B_D1_Z2_A3   |           |    |    | Kα |    |    |    | ?  |
| BA_AB_B_D2_Z1_A3   |           |    | Kα |    |    |    |    | ?  |
| BA_AB_B_D2_Z2_A2   | Kα        |    | Kα | Kα |    |    |    | ?  |
| BA_AB_C_D3_Z1_     |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_C_D3_Z2_     | Kα        |    | Kα |    |    |    |    |    |
| Elementos          |           |    |    |    |    |    |    |    |
| Zona de rebite     | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_D1_A2      |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_D2_A1      |           |    | Kα |    |    |    |    | ?  |
| BA_AB_C_D3_A       |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_C_P1_A       |           |    | Kα |    |    |    |    |    |
| Zonas de Decoração | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
| Zonas douradas     | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_Z1_B1      |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_Z6_B3      |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_Z7_A3      |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_B_Z2_A3       |           |    |    |    | ?  |    |    | ?  |
| BA_C_B_Z3_B3       |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_B_Z1_A3       |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_Z2_A3       |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_Z3_B3       |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_C_Z1_B1      |           |    |    |    |    |    |    |    |
| Elementos          |           |    |    |    |    |    |    |    |
| Zonas metal        | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_Z1_A3      |           |    | Kα |    |    |    |    | ?  |
| BA_AB_B_Z6_A2      |           |    | Kα | Kα |    | ?  |    | ?  |
| BA_AB_B_Z7_B1      |           |    | Kα |    |    | ?  |    | ?  |
| BA_C_B_Z2_B2       |           |    | Kα |    |    | ?  | ?  |    |
| BA_C_B_Z3_C2       |           |    |    |    |    |    |    | ?  |
| BA_B_C_Z2_B1       |           |    | Kα |    |    | ?  |    |    |
| BA_C_C_Z3_A1       |           |    | Kα |    |    | ?  | ?  |    |
| BA_AB_C_Z1_A2      |           |    | Kα | Kα |    | ?  | ?  | ?  |

| Placa metálica | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
|----------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Zona           | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_Z3_B3  |           |    | Kα | Kα |    | ?  |    |    |
| BA_SC1_B_Z1_A3 |           |    | Kα |    |    | ?  |    |    |
| BA_SC2_B_Z1_A1 |           |    | Kα |    |    | ?  |    | ?  |
| BA_B_C_Z5_A1   |           |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_SC2_C_Z1_A3 |           |    | Kα |    |    |    |    | ?  |
| BA_C_C_Z5_A2   |           |    | Kα |    |    | ?  |    | ?  |
| BA_SC1_C_Z1_A2 |           |    | Kα |    |    | ?  |    | ?  |
| BA_AB_C_Z3_A1  |           |    | Kα |    |    |    |    | ?  |

| Rebites não evidentes | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Zona dourada          | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_B_B_R11_B1         |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_B_R12_B3         |           |    |    |    | ?  |    |    | ?  |
| BA_B_B_R13_B2         |           |    |    | Kα | ?  |    |    | ?  |
| BA_C_C_R25_B2         |           |    |    | Kα | ?  |    |    | ?  |
| BA_C_C_R26_B1         |           |    |    | Kα | ?  |    |    | ?  |

| Elementos     |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Zona metal    | Ca | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_C_B_R8_A2  |    |    | Kα | Kα |    |    |    | ?  |
| BA_C_B_R9_A3  |    |    | Kα | ?  |    |    |    |    |
| BA_B_B_R11_A3 |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_B_B_R12_A1 |    |    | Kα |    |    |    |    | ?  |
| BA_B_B_R13_A2 |    |    |    | Kα |    |    |    |    |
| BA_B_B_R14_A2 |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R25_A2 | Kα |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R26_A2 |    |    |    | Kα |    | ?  |    | ?  |

| Rebites sem capa | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
|------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Zona cinza       | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_SC1_B_R5_A1   |           |    | Kα | Kα |    |    |    | ?  |
| BA_C_B_R6_A3     |           |    | Kα | Kα |    |    |    | ?  |
| BA_C_B_R7_A2     |           |    | Kα |    |    | ?  |    |    |
| BA_SC2_B_R10_A3  |           |    | Kα |    |    | ?  |    | ?  |
| BA_SC1_C_R27_A2  |           |    | Kα |    |    |    |    |    |

| Rebites com capa | Elementos |    |    |    |    |    |    |    |
|------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Capa “dourada”   | Ca        | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_R1_D1    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R2_C2    | Kα        |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R3_A1    | Kα        |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R4_B2    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R15_A1   | Kα        |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R16_C2   |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R17_A1   |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R18_C2   |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R19_A3    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R20_A2    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R21_A2    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_SC2_C_R22_A2  |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R23_B1    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R24_B1    |           |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R28_B1    |           |    |    |    |    |    |    |    |

| Elementos           |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Cinza-claro (baixo) | Ca | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_R1_C2       |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R2_A2       |    |    |    | ?  |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R3_B3       |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R4_A1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R16_A3      |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R18_A3      |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R19_C1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R20_B2       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R21_C3       |    |    |    | Kα |    |    |    |    |
| BA_C_C_R23_A2       |    |    |    | Kα |    |    |    |    |

| Elementos           |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Cinza-escuro (alto) | Ca | Fe | Cu | Zn | Sn | Au | Hg | Pb |
| BA_AB_B_R1_B2       |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_AB_B_R2_B3       |    |    | Kα |    |    |    |    | +  |
| BA_AB_B_R4_C1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_B_R16_B1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R17_B1       | Kα |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R18_B3       |    |    | Kα |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R19_B3       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R20_C1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R21_B1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_B_C_R22_B1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R23_C1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R24_A1       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| BA_C_C_R28_A2       |    |    |    |    |    |    |    |    |

Fig. D.2.1 – Resumo de análises elementares pontuais realizadas por μ - EDXRF, sendo consideradas as zonas mais representativas de cada área.

Tab. D.2.1 – Resumo dos valores de energias de raio-X dos elementos e picos de escape e de soma

| Elemento | Linhas (KeV) |           |            |           |                  |          | Picos escape (KeV) |                |     | Picos soma (KeV) |              |     |
|----------|--------------|-----------|------------|-----------|------------------|----------|--------------------|----------------|-----|------------------|--------------|-----|
|          | K $\alpha$   | K $\beta$ | L $\alpha$ | L $\beta$ | M $\alpha_{1/2}$ | L $\eta$ | K $\alpha$ -1.7    | K $\beta$ -1.7 | cor | 2x K $\alpha$    | 2x K $\beta$ | cor |
| Ca       | 3.692        | 4.013     |            |           |                  |          |                    |                |     | 7.384            | 8.026        |     |
| Fe       | 6.405        | 7.059     |            |           |                  |          | 4.705              | 5.359          |     | 12.810           | 14.118       |     |
| Cu       | 8.046        | 8.904     |            |           |                  |          | 6.346              | 7.204          |     | 16.092           | 17.808       |     |
| Zn       | 8.637        | 9.570     |            |           |                  |          | 6.937              | 7.870          |     | 17.274           | 17.140       |     |
| Sn       |              |           | 3.444      | 3.663     |                  |          |                    |                |     |                  |              |     |
| Au       |              |           | 9.713      | 11.443    | 2.118            |          |                    |                |     |                  |              |     |
| Hg       |              |           | 9.989      | 11.824    | 2.191            |          |                    |                |     |                  |              |     |
| Pb       |              |           | 10.551     | 12.614    | 2.342            | 11.349   |                    |                |     |                  |              |     |

## D.3 – SEM – BSE e EDS

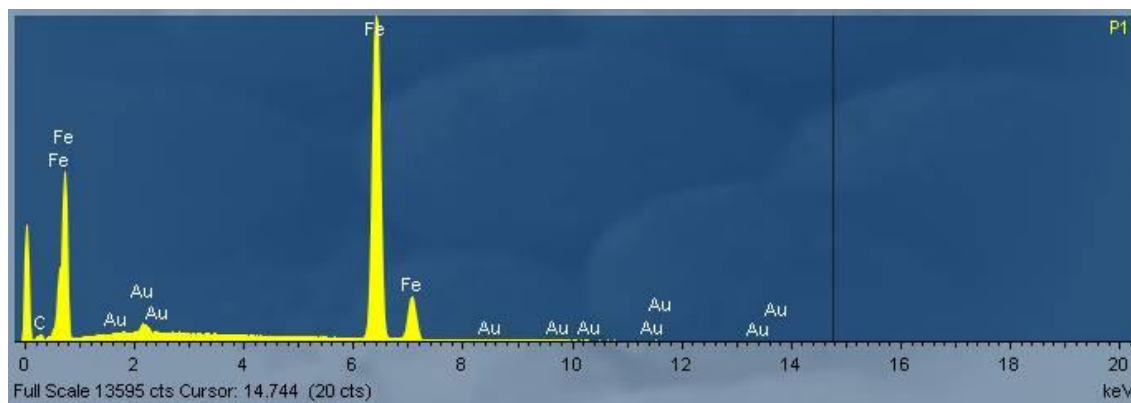


Fig. D.3.1 – Espectro 1 EDS correspondente à análise de área Z1-P1 – substrato. (ver Fig. 3.5.1 a)

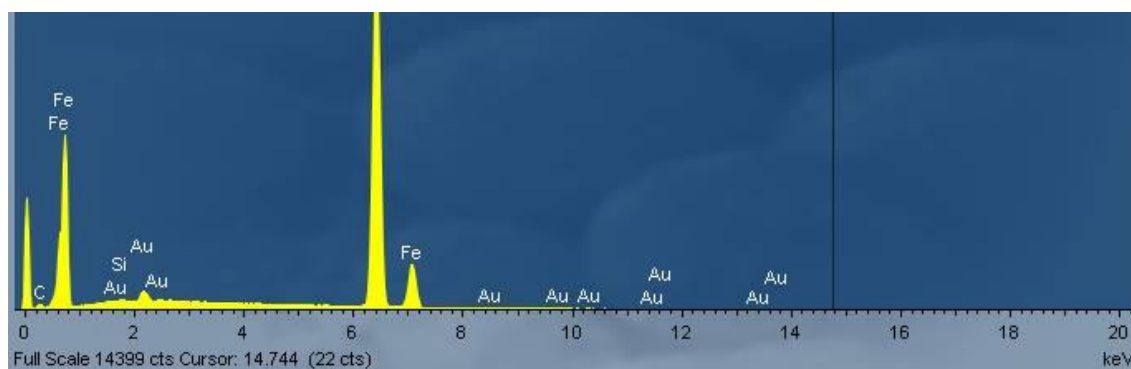


Fig. D.3.2 – Espectro 2 EDS correspondente à análise pontual Z1-P2 – zona de escória. (BA1-01-P2) (ver Fig. 3.5.1 a)

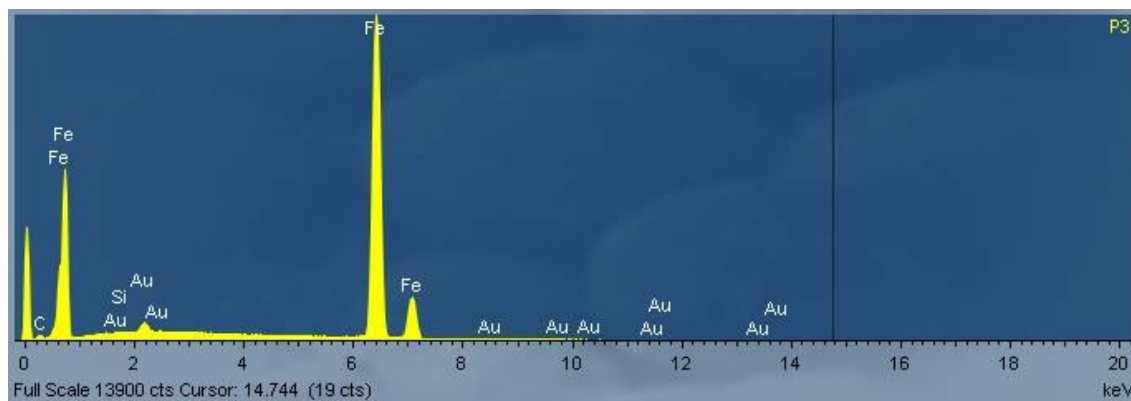


Fig. D.3.3 – Espectro 3 EDS correspondente à análise pontual Z1-P3 – zona de escória. (BA1-01-P3) (ver Fig. 3.5.1 a)

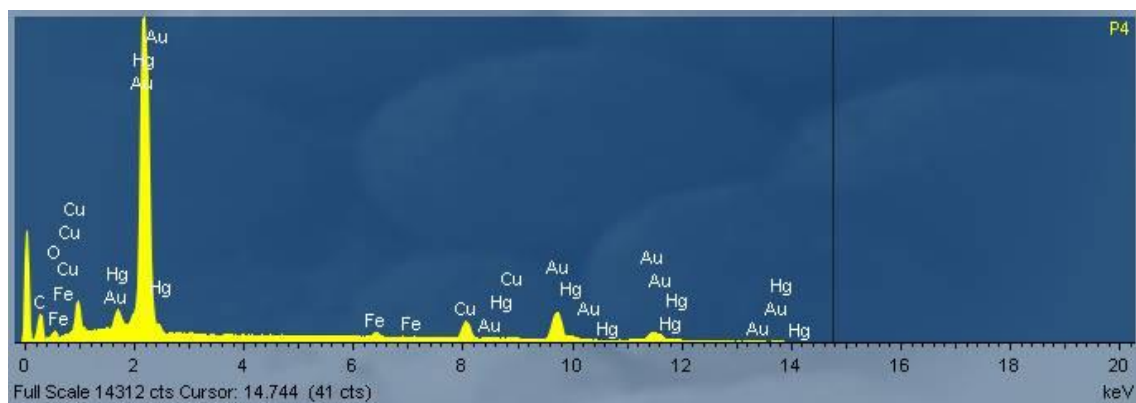


Fig. D.3.4 – Espectro 4 EDS correspondente à análise área Z1-P4 – zona de ouro. (ver Fig. 3.5.1 a)

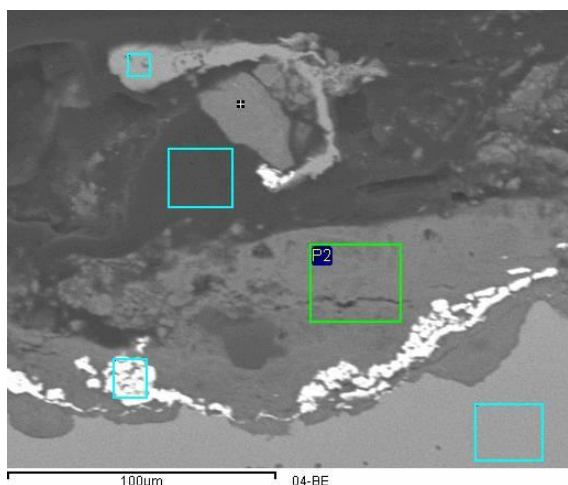


Fig. D.3.5 – Imagem SEM Zona 4 – Referência análise pontual P2.

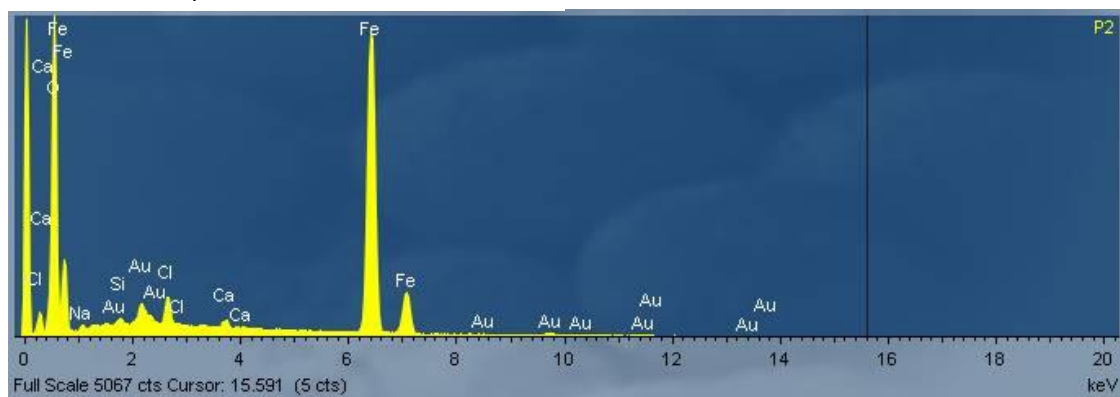


Fig. D.3.6 – Espectro 5 EDS correspondente à análise pontual Z4-P2 – zona de corrosão.

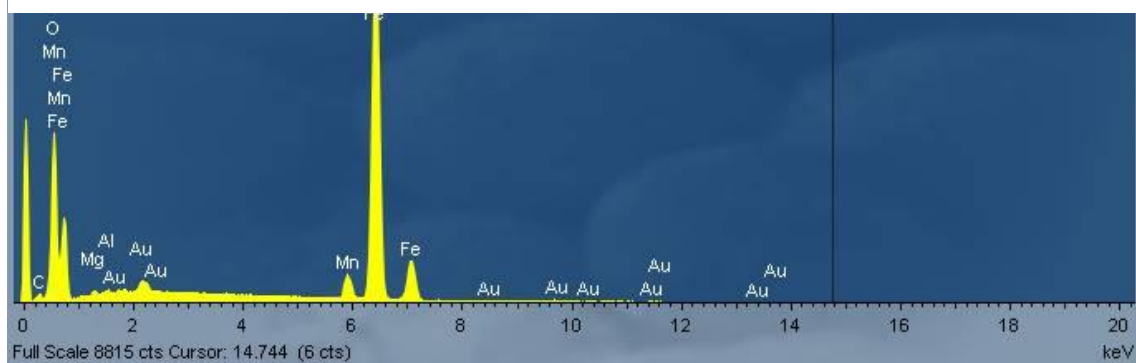
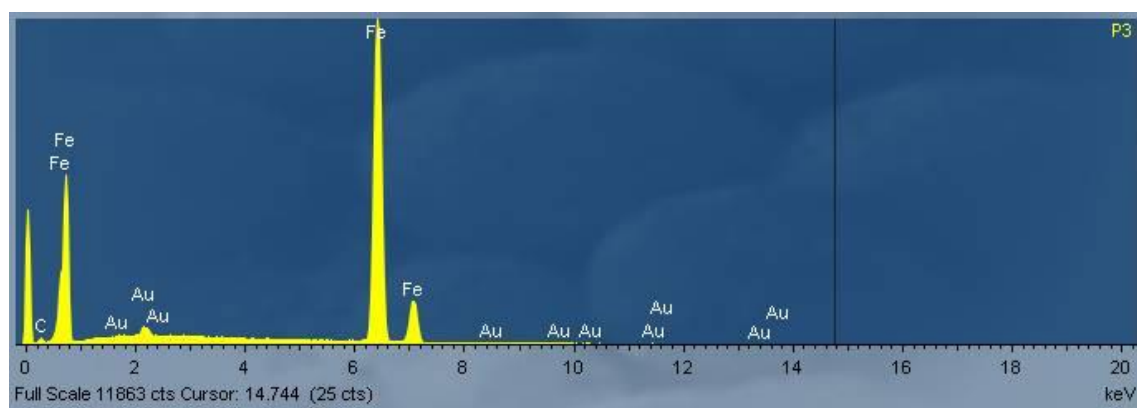
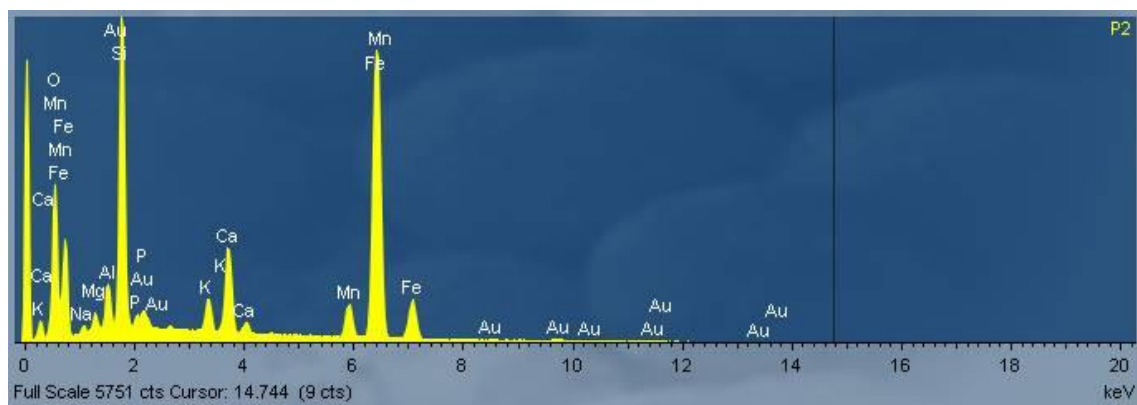


Fig. D.3.7 – Espectro 6 EDS correspondente à análise pontual Z2-P1 – zona de escória. (BA1-02-P1) (ver Fig. 3.5.1 b)





## D.4 - PIXE

Modo feixe interno (vácuo) – Protões 2000KeV

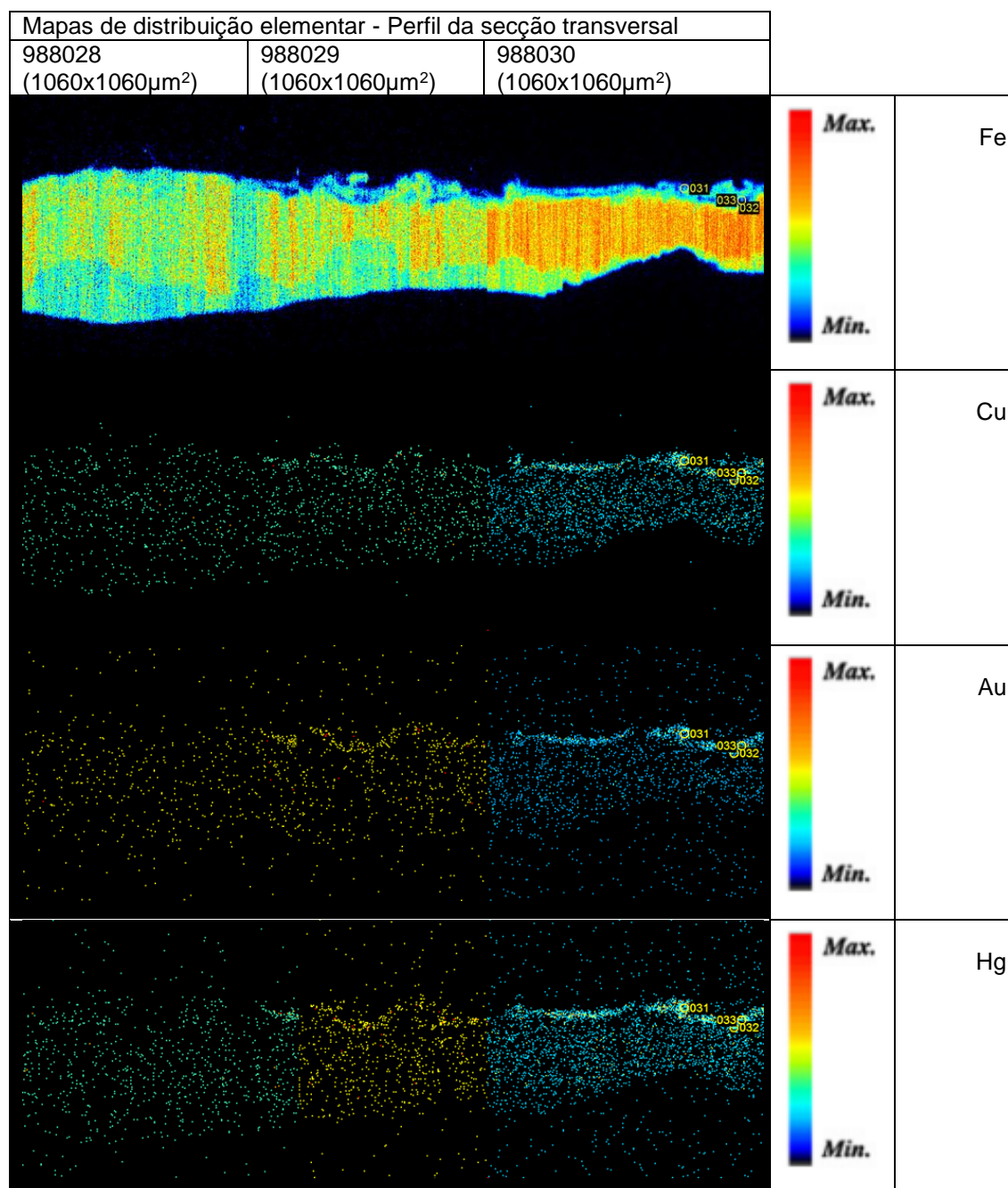


Fig. D.4.1 – Imagens PIXE (1060x1060 m<sup>2</sup>) – Mapa da distribuição dos elementos da secção transversal.

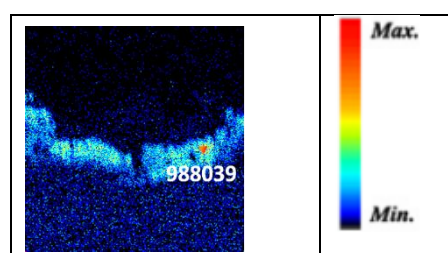


Fig. D.4.2 – Imagem PIXE (264x264 m<sup>2</sup>) – Análise pontual na ampliação 988038 – ponto a vermelho 988039 (maior concentração de Au) (ver Fig.3.6.1).

Feixe interno:

Tab. D.4.1 – Resumo de resultados das concentrações (wt%) obtidos com a análise de PIXE (pontos de interesse mascarados nas áreas 988030 e 988038)

|                  | CIK  | CaK  | Fe KA | CuK  | AgK   | AgLA | AuLA  | HgLA  |
|------------------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| 988031           | -    | 1.04 | 32.69 | 4.71 | -     | 0.75 | 52.86 | 7.95  |
| 988032           | 0.51 | 1.56 | 31.34 | 4.17 | *     | 0.43 | 51.86 | 10.14 |
| 988033           | 0.82 | 2.56 | 45.25 | 3.79 | -     | 0.54 | 40.66 | 6.38  |
| 988039           | -    | 1.09 | 9.47  | 5.83 | *     | 1.02 | 70.44 | 12.15 |
| 988040<br>padrão | -    | -    | -     | 2.49 | 13.76 | -    | 83.75 | -     |

988040==padrão (Au-Ag-Cu: 83 – 15- 2)

(\*) Existe Ag-K $\alpha$ , mas com muitas poucas contagens, erro estatístico <25%

Tab. D.4.2 – Percentagens da composição da amálgama (wt%) obtidos com a análise de PIXE por feixe interno nos pontos de interesse marcados nas áreas 988030 e 988038)

|                    | CuK  | AuLA  | HgLA  |
|--------------------|------|-------|-------|
| 988031             | 7.19 | 80.67 | 12.14 |
| 988032             | 6.30 | 78.38 | 15.32 |
| 988033             | 7.45 | 80.00 | 12.55 |
| 988039             | 6.60 | 79.66 | 13.74 |
| 988040<br>(padrão) | 2.89 | 97.11 | 0.00  |

988040==padrão (Au-Ag-Cu: 83 – 15- 2)

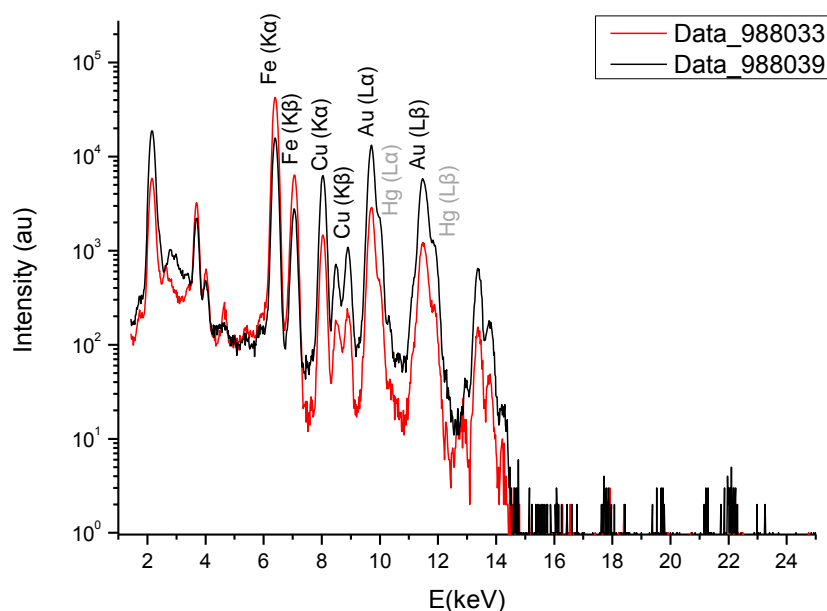


Fig. D.4.3 – Espectros de PIXE obtidos com o micro-feixe interno (análise de pontos de interesse)

## Modo feixe externo – Protões 1940 KeV

Três zonas analisadas da peça – 988017, 988020, 988024 (área aproximada de estudo: 800x800 $\mu\text{m}^2$ )

Foram realizadas duas análises pontuais (uma com mais Au e outra com mais Fe) em cada zona analisada.

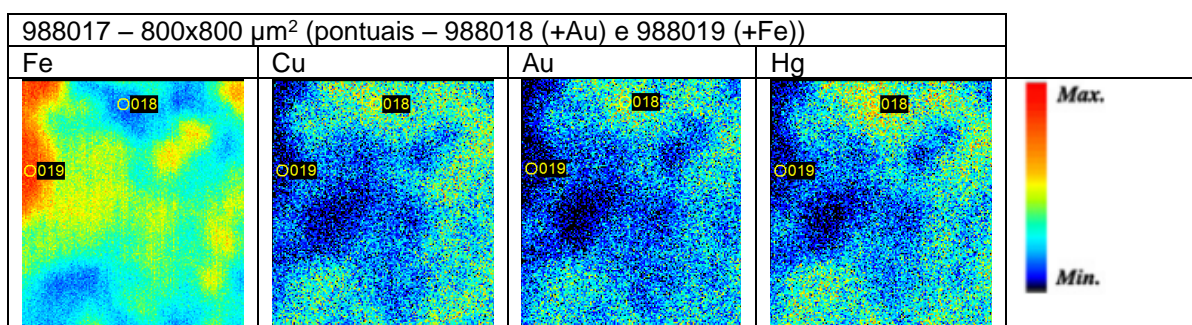


Fig. D.4.4 – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988018 e 988019.

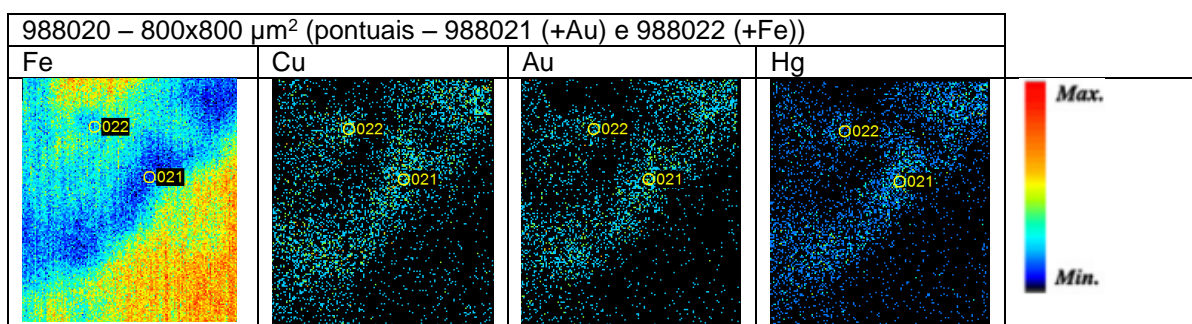


Fig. D.4.5 – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988021 e 988022.

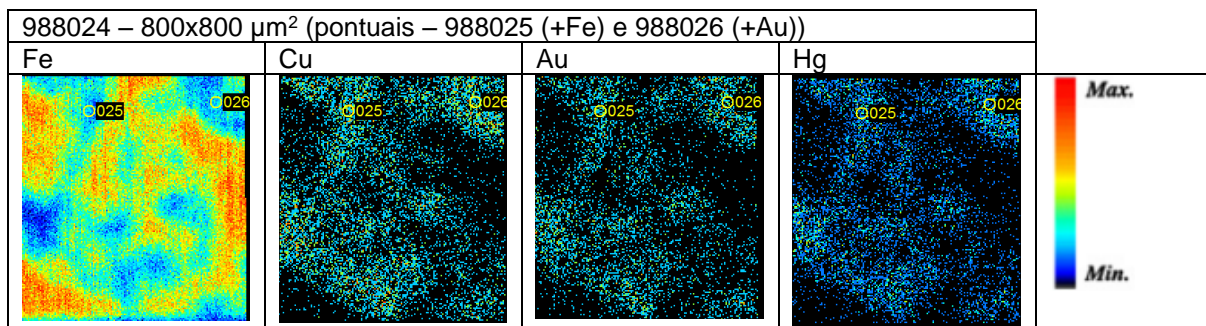


Fig. D.4.6 – Imagens PIXE (800x800 $\mu\text{m}^2$ ) – Análises pontuais 988025 e 988026.

Feixe externo:

Tab. D.4.3 – Resumo de resultados das concentrações (wt%) obtidos com a análise de PIXE (pontos de interesse marcados nas áreas 988017, 988020, 988024)

|                 | ClK  | K K  | CaK  | MnK  | FeKA  | CuK  | ZnK  | AgK   | AgLA | AuLA  | HgLA  |
|-----------------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 988023 (padrão) | -    | -    | -    | -    | -     | 2.30 | -    | 12.39 | -    | 85.31 | -     |
| 988018          | -    | -    | 0.70 | 0.02 | 18.01 | 6.63 | 0.08 | *     | 0.56 | 63.68 | 10.32 |
| 988019          | 0.19 | 0.03 | 0.44 | -    | 88.00 | 1.44 | -    | -     | -    | 8.61  | 1.29  |
| 988021          | -    | 0.15 | 3.16 | -    | 27.17 | 5.94 | 0.13 | -     | 0.59 | 53.76 | 9.09  |
| 988022          | 0.28 | 0.35 | 2.16 | -    | 54.53 | 4.87 | 0.11 | -     | 0.36 | 32.68 | 4.66  |
| 988025          | 0.09 | 0.06 | 0.39 | -    | 35.77 | 6.88 | 0.11 | -     | 0.29 | 49.16 | 7.25  |
| 988026          | 0.10 | -    | 0.36 | -    | 41.34 | 7.37 | 0.13 | -     | 0.21 | 44.53 | 5.96  |

988023 – padrão (Au-Ag-Cu: 83-15-2)

(\*) Existe Ag-Ka, com erro estatístico <14%. No resto, com exceção do ponto 988019, o erro estatístico no Ag-Ka está entre o 24 e 55%.

Tab. D.4.4 – Percentagens da composição da amálgama (wt%) obtidos com a análise de PIXE feixe externo nos pontos de interesse marcados nas áreas 988017, 988020, 988024.

|                        | CuK   | AuLA  | HgLA  |
|------------------------|-------|-------|-------|
| <b>988023 (padrao)</b> | 2.63  | 97.37 | -     |
| <b>988018</b>          | 8.23  | 78.97 | 12.80 |
| <b>988019</b>          | 12.69 | 75.91 | 11.40 |
| <b>988021</b>          | 8.63  | 78.15 | 13.22 |
| <b>988022</b>          | 11.53 | 77.42 | 11.05 |
| <b>988025</b>          | 10.87 | 77.68 | 11.45 |
| <b>988026</b>          | 12.73 | 76.96 | 10.31 |

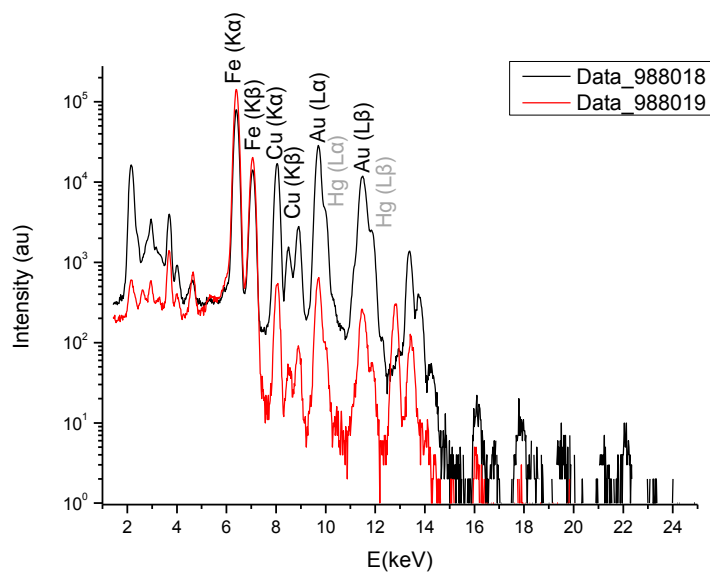


Fig. D.4.7 – Espectros de PIXE obtidos com micro-feixe externo (análises de pontos de interesse)